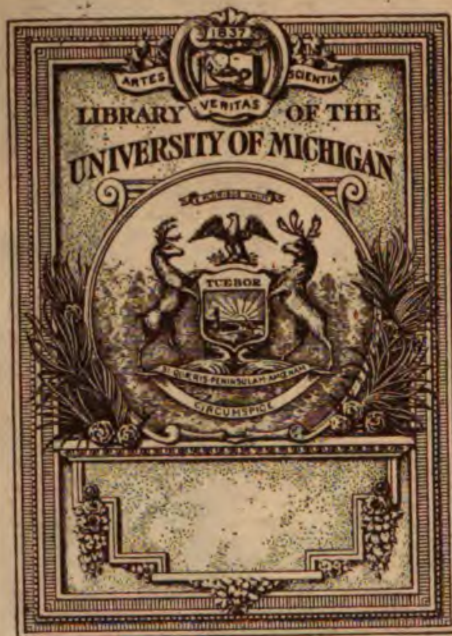

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE

JAHRBUCH DER CHEMIE

JAHRBUCH DER CHEMIE

BERICHT

ÜBER DIE

WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

H. BECKURTS-BRAUNSCHWEIG, M. DELBRÜCK-BERLIN, J. M. EDER-WIEN, H. FREUNDLICH-BRAUNSCHWEIG, P. FRIEDLAENDER-DARMSTADT, A. HERZFELD-BERLIN, EDV. HJELT-HELSINGFORS, K. A. HOFMANN-BERLIN, D. HOLDE-BERLIN, G. KEPPELER-HANNOVER, A. LEHNE-BERLIN, A. MORGEN-HOHENHEIM, P. RONA-BERLIN

HERAUSGEGEBEN VON

RICHARD MEYER

BRAUNSCHWEIG

XXV. JAHRGANG 1915



BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1916

Verzeichnis der Mitarbeiter.

Physikalische Chemie: Prof. Dr. Emil Baur, Zürich.
Anorganische Chemie: Prof. Dr. K. A. Hofmann, Berlin, Geh. Reg.-Rat.
Organische Chemie: Prof. Dr. Edv. Hjelt, Helsingfors, K. Staatsrat.
Physiologische Chemie: Prof. Dr. H. Boruttau, Berlin.
Pharmazeutische Chemie: Prof. Dr. Heinr. Beckurts, Braunschweig, Geh. Medizinalrat.
Chemie der Nahrungs- und Genußmittel: derselbe.
Agrikulturchemie: Prof. Dr. A. Morgen und C. Beger, Hohenheim.
Brennstoffe: Prof. Dr. Herm. Grossmann, Berlin.
Explosivstoffe: derselbe.
Metallgewinnung: derselbe.
Anorganisch-chemische Großindustrie: derselbe.
Technologie der Zuckerarten: Prof. Dr. A. Herzfeld, Geh. Reg.-Rat und G. Lénárt, Berlin.
Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation: Dr. G. Bode, Emmerthal.
Fette, Wachse und Mineralöle: Prof. Dr. D. Holde, Berlin.
Teer- und Farbenchemie: Prof. Dr. P. Friedlaender, Darmstadt.
Chemische Technologie der Gespinstfasern: Dr. Adolf Lehne, Geh. Reg.-Rat, Berlin.
Photographie: Prof. Dr. J. M. Eder, Hofrat und Prof. Dr. E. Valenta, Reg.-Rat, Wien.

VORWORT.

Mit diesem Jahrgang vollendet das Jahrbuch der Chemie sein 25. Lebensjahr.

In dem Vierteljahrhundert, das seit seiner Begründung verstrichen ist, hat die Chemie und ihre weit verzweigten Anwendungen tiefgreifende Wandlungen erfahren. Die Bearbeiter des Jahrbuches haben sich stets bemüht, dem nach Kräften Rechnung zu tragen. Naturgemäß verursachte das vielfache Wandlungen auch in der Berichterstattung; aber der allgemeine Charakter des Jahrbuches ist deshalb doch derselbe geblieben, seine Ziele sind noch heute diejenigen, welche im Vorwort zum ersten Jahrgange scharf umschrieben wurden. Und trotzdem der zu bearbeitende Stoff in stetem Wachstum begriffen ist, war es möglich, den Umfang des Jahrbuches in den anfangs gesteckten Grenzen zu halten.

Es konnte nicht fehlen, daß in einem so langen Zeitraum die Personen der Berichterstatter vielfach wechselten. Die meisten haben ihre Dienste dem gemeinsamen Unternehmen eine längere Reihe von Jahren gewidmet, wofür ihnen auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei; nicht wenige haben die Feder des Referenten geführt, bis der Tod sie ihnen entwandte. Dagegen hat der Herausgeber die Freude, die Herren Beckurts, Eder und Valenta als Arbeitsgenossen von Anbeginn zu begrüßen.

Das 25. Lebensjahr des Jahrbuches ist zugleich das zweite Kriegsjahr. Wie an allen Friedenswerken, so konnte der Krieg auch an dem Jahrbuche der Chemie nicht wirkungslos vorübergehen. Im vorigen Jahre war die Wirkung eine recht empfindliche: mehrere Abschnitte mußten ganz ausfallen, weil die Bearbeiter ins Feld gezogen, oder sonst durch den Krieg in Anspruch genommen waren. Die dadurch entstandene Lücke mußte, wenn irgend möglich, in diesem Jahre ausgefüllt werden. Das war nicht leicht,

da die Zahl der von der Heeresverwaltung einberufenen Mitarbeiter sich noch vergrößert hatte. Da mußte Vertretung gesucht werden, und nach vielem Bemühen ist das schließlich gelungen. So ist diesmal die physikalische Chemie von Herrn Prof. Baur in Zürich bearbeitet worden; die physiologische Chemie von Prof. Boruttau in Berlin; Brenn- und Explosivstoffe, Metallgewinnung und anorganisch-chemische Großindustrie von Prof. Grossmann in Berlin. Die chemische Technologie der Gespinstfasern hatte Herr Geheimrat Lehne in Berlin die Güte fest zu übernehmen. Am meisten Schwierigkeiten verursachte die physikalische Chemie, und der Herausgeber ist Herrn Prof. Baur zu besonderem Dank verpflichtet, daß er noch im letzten Augenblick in die Bresche getreten ist. Daß in Folge dieser Umstände die physikalische Chemie diesmal, statt an den Anfang, ans Ende gesetzt werden mußte, möge als ein verzeihlicher Schönheitsfehler hingenommen werden.

Auch der sachliche Inhalt des Jahrbuches ist durch den Weltkrieg stark beeinflußt worden. Am meisten macht sich das in den technologischen Abschnitten bemerkbar, da die chemische Industrie aller Länder technisch und wirtschaftlich im Kriege wesentlich verändert ist und die veränderten Verhältnisse, besonders in Deutschland, sogar zur Begründung neuer Industrien geführt haben. Dem mußte die Berichterstattung Rechnung tragen, wobei selbstverständlich die Grenzen eingehalten werden mußten, welche durch das vaterländische Interesse geboten sind. Trotzdem glaubt der Herausgeber, daß es den Herren Bearbeitern gelungen ist, auf den verschiedenen Gebieten ein im ganzen zutreffendes und, wie er hofft interessantes Bild von der qualitativen und quantitativen Entwickelung der chemischen Wissenschaft und Industrie während des Weltkrieges zu entwerfen.

Bockswiese im Harz, August 1916.

Der Herausgeber:

Richard Meyer.

Inhaltsverzeichnis.

Anorganische Chemie.

Von

K. A. Hofmann.

I. Biographischer Teil.

Von den im Berichtsjahre verstorbenen Chemikern sind hier namhaft zu machen:

Dr. Karl Olszewski, ordentlicher Professor für Chemie an der Universität Krakau, starb am 25. März im Alter von 69 Jahren. Seine wichtigen Arbeiten über die Verflüssigung der Gase, Sauerstoff und Stickstoff durch Kühlung mittelst siedendem Äthylen begann er gemeinsam mit dem Physiker Wroblewski in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts. Später gelang ihm die Verflüssigung von Argon und die Bestimmung der kritischen Daten des Wasserstoffs. Obgleich die endgültigen Erfolge auf dem Gebiete der Gasverflüssigung und der tiefsten Temperaturen nicht von ihm, sondern von Linde und Hampson erreicht wurden, hat er doch die Grundlage hierfür vorbereitet.

Dr. Martin Goldschmidt, Leiter der Nitritfabrik in Köpenick, starb am 3. Juni im Alter von 71 Jahren. Ihm gelang zuerst die technisch wichtige Darstellung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Laugen und im Zusammenhange damit die von Oxalat und Nitrit.

Ernst Ludwig, Professor für angewandte medizinische Chemie an der Wiener Universität, starb am 14. Oktober 1915. Schon in seinen Jugendjahren neigte Ludwig der anorganischen Chemie zu, wie seine Arbeiten über die Dichte des Chlorgases, die Darstellung von Hydroxylamin, die Einwirkung der Chromsäure auf Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas und Äthylen erweisen. Durch mustergültige Mineralanalysen aus der Gruppe des Feldspates und des Epidots förderte er die Arbeiten des berühmten Mineralogen Tschermak. Seine spätere Stellung brachte ihn auf das Gebiet der gerichtlichen und der medizinischen Chemie, wo er sich durch Untersuchungen über den Nachweis des Quecksilbers, der Blausäure, des Arsens und über die physiologischen

Wirkungen von Nickelgeräten dauernde Verdienste erwarb. Ganz besonderen Wert besitzen seine Analysen der Mineralwässer von Karlsbad, Franzensbad, Levico, Gastein und Selters.

Sir Henry Enfield Roscoe starb im Dezember 1915 zu London im Alter von 82 Jahren. Er studierte in London und Heidelberg, wo er unter Bunsen photochemische und spektralanalytische Arbeiten ausführte, die später eine wissenschaftliche Kontrolle des Bessemerprozesses ermöglichten. Im Verein mit Schorlemer verfaßte er das berühmte Lehrbuch der anorganischen Chemie, durch das sein Name in Deutschland allbekannt wurde.

Dr. Otto Hauser, Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin und Assistent am Technologischen Institut der Universität Berlin, starb am 15. März 1915 im Alter von 38 Jahren. Er hat auf verschiedenen Gebieten der anorganischen Chemie, namentlich dem der seltenen Erden, mit Erfolg gearbeitet und seine Erfahrungen in dem gemeinsam mit R. J. Meyer verfaßten Buche über die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren niedergelegt. Die Lehren der physikalischen Chemie wandte er auf die Probleme der Mineralchemie an und gelangte so zu einer Reihe schöner Erfolge, unter denen die Trennung von Niobsäure und Tantalsäure sowie die Abhandlung über Gesteinszersetzung durch vulkanische Exhalationen hervorgehoben seien.

II. Literatur.

1. Austerweil, G., Die angew. Chemie in der Luftfahrt. Mit 92 Textabb. München und Berlin 1914. Geb. 6 ℳ.
2. Bilecki, Über das periodische System der chemischen Elemente. Troppau, Buchholz & Diebel, 1915.
3. Baerwind, E., Über die thermoelektrischen Eigenschaften des Siliciums. Mit 6 Abb. Berlin und Oldenburg, G. Stalling, 1914. Geh. 2,50 ℳ.
4. Doelter, C., Handbuch der Mineralchemie. Bd. III, 4 (Bogen 31—40). 4 Bde. Mit vielen Abb., Tabellen, Diagrammen und Tafeln. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopf, 1914.
5. Dannell, H., Elektrochemie II. Experimentelle Elektrochemie, Meßmethoden, Leitfähigkeit, Lösungen. 2. Aufl. Berlin und Leipzig, Sammlung Göschen, 1914. 0,90 ℳ.
6. Dittler, E., Mineralsynthetisches Praktikum. Eine praktische Anleitung für das Laboratorium. Mit einem Beitrag: Optische Untersuchungsmethoden. Mit 56 Textfig. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopf, 1915.
7. Escales, R., Schwarzpulver und Sprengsalpeter. (Die Explosivstoffe mit besonderer Berücksichtigung der neuen Patente, 1. Heft.) Mit Abb. u. 1 Taf. 2. umgearb., erweit. Aufl. Leipzig, Veit & Co., 1914. 15 ℳ.
8. Forch, C., Das Leuchtgas, seine Herstellung und Verwendung. Samml. Kösel. Bd. 76. Kempten und München, Verl. Kösel. 1 ℳ.
9. Gmelin Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. 7. umgearb. Aufl. Herausgeg. von Friedheim u. Peters. Lief. 162—184. Subskriptionspreis Lief. 1,80 ℳ, Einzelpreis 3 ℳ.

10. **Hackh, J. W. P.**, Das synthetische System der Atome. Eine moderne Modifikation des periodischen Systems der chemischen Elemente. Hamburg, Hephästos-Verlag, 1914.
11. **Hanemann, H.**, Einführung in die Metallographie und Wärmebehandlung. Mit 80 Taf. u. 25 Fig. Berlin, Gebr. Bornträger, 1915. 8,50 ℳ.
12. **Hoffmann, M. K.**, Lexikon der anorganischen Verbindungen. Bd. I: Einleitung usw. Teil I—IV: Wasserstoff und Bor, Nr. 1—55, Abt. Radium bis Zink, Nr. 23—26, Bd. I, Lief. 8—9. Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1914.
13. **Jurisch, K. W.**, Über die Spannung, Dichte und Ausdehnung des Wasserdampfes. Mit zahlreichen wichtigen Tabellen. Arbeiten auf dem Gebiete der Großgasindustrie.
14. **Kley, P. D. C.**, Behrens Kley. Mikrochemische Analysen. Zugleich 3. Aufl. der Anleit. zur mikrochemischen Analyse von **Behrens**. Mit 146 Abb. und 1 Atlas mit den Tabellen zur Bestimmung von Mineralien. 1. Tl. Tabellen zur systematischen Bestimmung der Mineralien mittels Mikrochemie und physikal. Konstanten. 2. Tl. Leipzig u. Hamburg, L. Voss, 1915. 27,50 ℳ.
15. **Kremann, R.**, Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen. Mit 20 Textabb. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1914. Geh. 2,40 ℳ.
16. **Krulla, R.**, Theoretische Chemie. Eine möglichst vom Standpunkte absoluter Notwendigkeit gegebene Darstellung der theoretischen Chemie im Rahmen der übrigen Wissenschaften. Mit 115 im Text enthaltenen Figuren und 5 Tafeln. Wien, Carl Gerolds Sohn, 1914. Geb. 11,30 ℳ.
17. **Loebe, R.**, Die Unschädlichmachung von Kalk im Ton. Mit 45 Abb. im Text. Berlin 1913.
18. **Meyer, R.**, Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. XXIII. Jahrgang, 1913. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1914. 21 ℳ.
19. **Ostwald, Wo.**, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Einführung in die moderne Kolloidchemie. Mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopf, 1915. 5,75 ℳ.
20. **Pellini**, Über das Atomgewicht des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen. Übers. von **Vanzetti**. Stuttgart, Ferd. Enke, 1914. Geb. 16 ℳ.
21. **Peters, F.** Handbuch der analytischen Chemie. 2. Bd.: Arsen, Antimon, Zinn. Heidelberg, Carl Winters Universitätsbuchhandlung, 1914.
22. **Pöschl, V.**, Einführung in die Kolloidchemie. Ein Abriß der Kolloidchemie für Lehrer, Fabrikleute, Ärzte, Studierende. 4. verb. u. verm. Aufl. Dresden, Steinkopf, 1914. 2,50 ℳ.
23. **Stutzer, A.** und **Haupt, W.**, Dreijährige Versuche über die Wirkung von Chlormagnesium enthaltenden Endlaugen von Chlorkaliumfabriken auf die Ernteerträge. Mit 2 Abb.
24. **Syo, E. de**, Die Metalle, ihre Gewinnung und Eigenschaften. Zusammengestellt für Autogenschweißen usw. Halle (Saale), Carl Marbold, 1914. Geh. 1,20 ℳ.
25. **Trautz**: Die Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten und ein neues Grenzgesetz für ideale Gase. Die Additivität der inneren Atomenergie. (Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften.) Heidelberg, C. Winters Universitätsbuchhandlung, 1915.

26. Woker, G., Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der anorganischen Chemie. II. Spezieller Teil. 1. Abt.: Anorg. Katalysatoren.
27. Wolf, L., Reduktion von Halogenphosphor. (Techn. Studien. Herausgegeben von H. Simon. Heft 16.) Berlin-Oldenburg, G. Stalling, 1915. 2,50 ℳ.

III. Allgemeine und physikalische Eigenschaften der Elemente, Bestandteile der Luft, Edelgase, radioaktive Stoffe und verwandte Erscheinungen.

Atomgewichte.

Der Bericht der internationalen Atomgewichtskommission enthält für 1916 die folgenden Änderungen:

Kohlenstoff C = 12,005 aus dem Verhältnis von Natriumkarbonat mit Bromwasserstoffsäure gegen Silber: 107,88.

Schwefel S = 32,060 aus $Na_2CO_3 : Na_2SO_4$.

Jod J = 126,92 durch Analyse des Jodpentoxyds.

Kupfer Cu = 63,563 aus der elektrolytischen Beziehung Cu : Ag.

Nickel Ni = 58,57 durch Reduktion von Nickeloxalat in Wasserstoff.

Cadmium Cd = 112,417 durch Elektrolyse des Chlorids.

Quecksilber Hg = 200,57 durch Synthese des Bromids.

Blei Pb = 207,19 nach Analyse des Bromids oder Pb = 207,21 des Chlorids.

Blei aus Thorit = 208,3—208,5, Blei aus Pechblende, Carnotit und Yttrotantalit = 206,36—206,64 nach M. Curie, oder Blei aus Pechblende = 206,735 nach Hönigschmid.

Zinn Sn = 118,70 aus Analysen des Tetrachlorids.

Tantal Ta = 180,90—182,14 aus $TaCl_5$ zu Ag.

Praseodym Pr = 140,92 nach Analysen des Chlorids.

Ytterbium Yb = 173,54 nach Analyse des Sulfats $Yb_2(SO_4)_3$, $8\,H_2O$.

Uranium U = 238,18 durch Analyse des Tetrabromids.

Radioaktive Stoffe. K. Fajans[1]) und F. Richter haben schon früher den Satz aufgestellt, daß Niederschläge gewöhnlicher Elemente ein Radioelement aus äußersten Verdünnungen mitreißen, wenn die Bedingungen derartige sind, daß das Radioelement für sich auch ausfallen würde, falls es in erheblicher Konzentration vorhanden wäre. Am Thorium B, das zur Bleigruppe gehört, wird gezeigt, daß der Grad der Ausfällung der Schwerlöslichkeit des betreffenden Bleisalzes entspricht, indem z. B. bei Sulfid, Sulfat und Karbonat die Fällung vollkommen ist, während sie bei Jodid und Chlorid nur teilweise stattfindet.

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 700.

Sehr wenig lösliche Salze, wie Mangankarbonat und Baryumkarbonat, fällen Thorium B vollkommen aus, indem der elektronegative Teil des Bodenkörpers fällend wirkt, so daß sich allgemein sagen läßt: ein Radioelement wird von einem sehr wenig löslichen Niederschlag um so mehr mitgefällt, je weniger löslich seine Verbindung mit dem negativen Teile des Niederschlags ist.

Gehört das Metall des Niederschlags und des Radioelementes in dieselbe Elementgruppe, so wird die Bildung fester Lösungen maßgebend. Außerdem können aber auch nicht verwandte Stoffe, wie Chlorsilber, auf Thorium B infolge oberflächlicher Adsorption fällend wirken.

Ein Zusammenhang zwischen den Löslichkeitsverhältnissen der Radioelemente und ihrer Adsorbierung durch schwer lösliche Salze und Oxyde usw. besteht nach K. Horovitz[1]) und F. Paneth insofern, als die adsorbierende Wirkung des Salzes oder Oxydes am stärksten ist, wenn der elektronegative Teil desselben mit dem Radioelement eine schwer lösliche Verbindung eingehen kann. Erhöht man zudem in der Lösung die Konzentration dieses negativen Teiles, so steigt die Adsorption noch mehr. Daneben zeigt sich aber auch ein Einfluß der physikalischen Beschaffenheit des adsorbierenden Stoffes auf die Stärke der Adsorption.

O. Hönigschmid[2]) und St. Horovitz bestimmten das Atomgewicht von Blei verschiedener Herkunft durch Fällen des Chlorids mit Silbernitrat. Merkwürdigerweise zeigt das Blei aus Uranmineralien ein anderes Atomgewicht als das Blei aus Bleiglanz, obwohl im Funken- und im Bogenspektrum kein Unterschied erkennbar ist: Blei aus Pechblende Atomgew. = 206,405, Blei aus dem Uranerz von Morogoro Atomgew. = 206,046, Blei aus Bröggerit Atomgew. = 206,063, gewöhnliches Blei Atomgew. = 207,180.

Für Blei aus uranfreien Mineralien hat G. P. Baxter[3]) gleichfalls das Atomgewicht = 207,18 gefunden.

Die Spektren von gewöhnlichem Blei und von Blei radioaktiven Ursprunges zwischen λ 3500 und λ 4100 untersuchte Th. R. Merton[4]), wobei besondere Sorgfalt der Linie $\lambda = 4058$ zugewendet wurde; doch konnte kein Unterschied gefunden werden.

Daß isotope Atome, wie RaG und gewöhnliches Blei, einander bei allen chemischen Reaktionen, vertreten können, und daß man bei chemischen und elektrochemischen Reaktionen ein Gemenge von Isotopen wie ein einheitliches Element behandeln darf, schließen G. v. Hevesy[5]) und F. Paneth unter anderem auch daraus, daß die elektromotorische Kraft der Kette Bleisuperoxyd—Bleinitratlösung—Vergleichselektrode inner-

[1]) Z. physik. Ch. **89**, 513. — [2]) Monatsh. Ch. **36**, 355. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1027. — [4]) Proc. Roy. Soc. **91**, 198. — [5]) Physik. Z. **16**, 45 u. 52 und Monatsh. Ch. **36**, 795.

halb ±0,01 Millivolt ungeändert bleibt, wenn man statt der Bleinitratlösung eine gleichnormale Lösung von Radium G-Nitrat setzt.

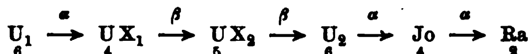
Da ferner auch Thorium B und Blei elektromotorisch gleich sind, kann man an diesem Beispiele die Frage untersuchen, ob die Atome eines Elementes zwischen festen und flüssigen Phasen sich austauschen. Bringt man metallisches Blei in eine Bleinitratlösung, so sollte nach der Thermodynamik kein Austausch der Bleiatome stattfinden, während die Molekularkinetik einen solchen voraussieht. Nun findet Hevesy, daß sowohl eine Bleifläche als auch eine Bleisuperoxydfläche mit einer Thorium B-Nitratlösung in schnellen Austausch tritt, und damit ist die Frage zugunsten der Molekularkinetik entschieden.

Außerdem haben G. v. Hevesy[1]) und F. Paneth Lösungen von Polonium in $^{n}/_{10}$-Salpetersäure an Goldelektroden elektrolysiert und schließen aus dem Gange der Abscheidung auf ein kathodisches Normalpotential des Poloniums = 0,57 *V*. An der Anode scheidet sich ein Poloniumsuperoxyd ab mit dem N-Potential 0,89 *V*.

Die Bildung von Radium aus Uran beobachtete F. Soddy[2]) an mehreren vor 6 bzw. 10 Jahren hergestellten reinen Uranpräparaten. Die Zunahme des Radiumgehaltes erfolgt mit dem Quadrat der Zeit, woraus zu schließen ist, daß zwischen Uran und Radium nur ein langlebiges Glied existiert. Dieses, nämlich das Ionium, hat eine durchschnittliche Lebensdauer von 100000 Jahren, wenn die des Radiums = 2375 Jahren gesetzt wird.

Auf Grund vollkommener Analysen von Uranpechblende aus Joachimsthal und Messung der Radiumemanation bestimmen A. Becker[3]) und P. Jannasch das Verhältnis Ra/Ur = $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ und die Halbwertzeit für Uran = $4{,}85 \cdot 10^{9}$ Jahre. Zur Einstellung des Gleichgewichts von Uran ⟶ Radium sind $1{,}5 \cdot 10^{7}$ Jahre erforderlich. Für das Verhältnis Pb/Ur wurde gefunden 0,0664 und für die zur Bildung dieser Menge Blei aus dem Uran nötige Zeit $0{,}5 \cdot 10^{9}$ Jahre.

Das Uran X ist nach O. H. Göhring[4]) nicht einheitlich, sondern enthält außer UX_1 mit der Halbwertszeit von 24,6 Tagen ein dem Tantal verwandtes Element UX_2, dem wegen seiner kurzen Halbwertszeit von 1,15 Minuten der Name Brevium beigelegt wird. In der Umwandlungsreihe des Urans:



$$\underset{6}{U_1} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{UX_1} \xrightarrow{\beta} \underset{5}{UX_2} \xrightarrow{\beta} \underset{6}{U_2} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{Jo} \xrightarrow{\alpha} \underset{2}{Ra}$$

bestätigt sich die früher von Fajans hervorgehobene Gesetzmäßigkeit, daß bei einer mit der Aussendung von α-Strahlen verbundenen Um-

[1]) Monatsh. Ch. 36, 45. — [2]) Zentralbl. 2, 1282 (1915). — [3]) Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 12, Aprilheft. — [4]) Zentralbl. 2, 587 (1915).

wandlung das Element in die zweitnächste niedrigere, bei einer mit β-Strahlung verbundenen Umwandlung in die nächsthöhere Gruppe des periodischen Systems verschoben wird. Die unterschriebenen Zahlen bedeuten die betreffende Gruppe des Systems.

Collie und Patterson glaubten nachgewiesen zu haben, daß reiner Wasserstoff durch elektrische Entladungen teilweise in Neon und Helium übergehe. A. C. Egerton[1]) hat diese Versuche unter verschiedenen Abänderungen mit Elektroden aus Palladium, Platin und Aluminium wiederholt, aber niemals Spuren von Neon oder Helium aufgefunden.

Wirkung der Strahlen. Nach Lise Meitner[2]) sendet das von seinen Zerfallsprodukten befreite Radium D β-Strahlen aus von 0,33 und 0,39 Lichtgeschwindigkeit. Wahrscheinlich erfolgt die Absorption der β-Strahlen in Metallen, wie Aluminium, nicht unter allmählicher Abnahme der Geschwindigkeit, sondern wenigstens teilweise so, daß ein β-Teilchen schon bei einmaligem Zusammenstoß mit einem Atom zum Stillstande kommt.

Bekanntlich neigt der Arsenwasserstoff zum Zerfall in die Elemente oder, wenn Sauerstoff zugegen ist, zur Ausscheidung von Arsen unter Wasserbildung. Läßt man aber die β- und γ-Strahlen von Radium auf ein Gemenge von Arsenwasserstoff und Sauerstoff wirken, so entsteht nach K. Reckleben[3]) durch vollständige Oxydation arsenige Säure.

Nach O. Scheuer[4]) ist die Einwirkung von Radiumemanation auf Knallgas so intensiv, daß Explosion eintreten kann. Bei ruhigem Verlauf ist das Verhältnis der Zahl der pro Curie/Sekunde vereinigten Moleküle zu der Anzahl der pro Curie/Sekunde gebildeten Ionenpaare konstant. Ozon tritt nicht auf, wohl aber Wasserstoffsuperoxyd, und zwar vielleicht primär als Hauptprodukt, das dann erst von dem Wasserstoff zu Wasser reduziert wird. Auch aus reinem Sauerstoff wird nur sehr wenig Ozon gebildet.

A. Koenig[5]) bestätigt die Angaben von Strutt über den aktiven Stickstoff. Das Nachleuchten findet auch ohne die Gegenwart von Sauerstoff oder Stickstoff statt, doch wirkt der Sauerstoff insofern günstig, als er die den aktiven Stickstoff unter Nitridbildung verzehrenden Metalldämpfe oxydiert. An Stelle von Induktionsfunken kann man mit dem Gleichstrombogen den Stickstoff aktivieren. Dieser bildet mit Äthylen und Acetylen Blausäure, mit n-Pentan Ammoniak und Amylen, wirkt aber nicht auf Methan, Wasserstoff, Sauerstoff oder Ozon.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **91**, 180. — [2]) Physik. Z. **16**, 272. — [3]) Z. anorg. Ch. **92**, 145. — [4]) Compt. rend. **159**, 423. — [5]) Z. Elektroch. **21**, 267.

Auch reiner Sauerstoff zeigt bei niederem Druck schwaches Nachleuchten, und dieser aktive Sauerstoff gibt mit aktivem Stickstoff Stickoxyd.

Die neuesten Versuche von R. F. Strutt[1]) haben ergeben, daß bei elektrischen Entladungen die Mengen des erhaltenen aktiven Stickstoffs steigen, wenn geringe Zusätze anderer Gase, wie Methan, Äthylen, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd zugegen sind. Wahrscheinlich binden diese Gase die bei der Bildung des aktiven Stickstoffs frei werdenden Elektronen und verhindern dadurch die Rückbildung neutraler Stickstoffmoleküle.

Bemerkenswerte Reaktionen zeigt der aktive Stickstoff gegen Quecksilber, mit dem er Nitrid bildet. Auch geschmolzenes Zinn und Blei liefern Nitride, mit Pentan und Heptan entsteht Cyanwasserstoff, Indigoschwefelsäure wird entfärbt.

Physikalische Eigenschaften der Elemente. Für den Dissoziationsgrad des Wasserstoffmoleküls in die Atome berechnet J. Langmuir[2]) die folgenden Werte bei den angefügten absoluten Temperaturen: $2000^0 = 0{,}0033$, $2300^0 = 0{,}014$, $2500^0 = 0{,}031$, $3100^0 = 0{,}17$, $3500^0 = 0{,}34$. Die molekulare Bildungswärme des Wasserstoffmoleküls folgt für konstantes Volumen zu 84 Kal, für konstanten Druck zu 90 Kal.

Setzt man die freie und die Gesamtenergie des rhombischen Schwefels bei $15^0 = 0$, so beträgt nach G. N. Lewis[3]) die freie Energie eines g-Atoms monoklinen Schwefels = 17,5 cal, löslichen geschmolzenen Schwefels = 94 cal, verdampften Schwefels in Form der S_2-Moleküle = 17 600 cal.

Das nach Fr. Fichter[4]) und E. Brunner elektrolytisch dargestellte Beryllium läßt sich bei 1530° in Wasserstoff von 5 mm Druck destillieren. Bei 1000—1100° verbindet es sich mit Stickstoff oder Ammoniak zum Nitrid Be_3N_2. Dies ist eine farblose, Glas ritzende Substanz, die durch heißes Wasser, durch Säuren oder Laugen leicht hydrolysiert wird. Auch Berylliumkarbid liefert bei 1200° mit Stickstoff oder Ammoniak das Nitrid unter Abscheidung von Kohle, desgleichen bindet ein Gemisch von Berylloxyd und Kohle bei 1900° den Stickstoff. Wegen der außerordentlich hohen Verwandtschaft zum Sauerstoff, z. B. wird sogar Magnesiumoxyd reduziert, müssen die oben beschriebenen Reaktionen in sauerstoff- und wasserdampffreier Atmosphäre ausgeführt werden.

Für Wolfram als Draht- oder Bogenelektrode in Stickstoff bestimmte J. Langmuir[5]) den Schmelzpunkt zu 3540° absolut.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **91**, 303. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 417. — [3]) Ibid. **36**, 2468. — [4]) Z. anorg. Ch. **93**, 84. — [5]) Zentralbl. **1**, 205 (1916).

Passivität. Zur Erklärung der Passivität des Eisens nimmt A. Smits[1]) an, daß das metallische Eisen neben ungeladenen Atomen und freien Elektronen zwei Eisenionenarten enthalte, von denen die einen im unedlen, die anderen im edlen Zustande des Metalles überwiegen.

H. G. Byers[2]) und S. C. Langdon kommen auf Grund ihrer Versuche über die anodische Passivierung von Eisen zu ähnlichem Schluß wie Le Blanc. Danach kann von einer bestimmten Stromdichte an die Bildung von Ferriionen an der Anode nicht mehr schnell genug stattfinden, um die ganze Strommenge zu übermitteln, so daß auch Sauerstoffionen entladen werden. Der Sauerstoff wird von der Eisenanode okkludiert, ohne daß sich Oxyd bildet, und schützt das Eisen vor Auflösung durch Säuren. Eine passivierte Anode ist eine Sauerstoffelektrode.

Kolloide. Die Einwirkung von Fremdstoffen bei der Darstellung kolloidaler Goldlösungen nach der Formolmethode von Zsigmondy untersuchte Karl Hiege[3]). Danach wird die spontane Keimbildung und die Wachstumsgeschwindigkeit geschädigt durch Kolloide, wie Gelatine, protalbinsaures Natron, fettsaures Natron, Zinnsäure usw., dagegen befördert durch Stärke, Gummi arabicum und frisches Kieselsäurekolloid. Die spontane Keimbildung wird gehemmt durch Ammoniak und seine Salze, sowie durch Ferro- und Ferricyankalium. Letzteres wirkt so stark, daß schon $0{,}76 \times 10^{-2}$ Millimol im Liter die Keimbildung fast ganz aufheben, während zugefügte Keime in der Lösung fortwachsen, ohne daß die Zahl der Teilchen sich vermehrt. Man kann also mit einer solchen Lösung die Zahl der Keime bestimmen. Die Größe der Keimteilchen beträgt ungefähr 3 $\mu\mu$ Durchmesser. Öle, Fette, Eiweißstoffe, Seifen, kolloidaler Schwefel, auch Bromkalium und Jodkalium, hemmen die Wachstumsgeschwindigkeit sehr stark.

IV. Seltene Erden.

Über das Bogenspektrum des Kassiopeiums, Aldebaraniums, Erbiums und Thuliums berichtet J. M. Eder[4]). Das Kassiopeium als Sulfat, $Cp_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, sendet im Flammenbogen zwischen Kohlenelektroden prachtvoll blaugrünes Licht aus, in dem 260 Linien gemessen wurden. Das Aldebaraniumsulfat, $Ad_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, färbt die Flamme grün und zeigt mindestens 422 Linien. Die von Exner und Haschek als dem Kassiopeium und dem Aldebaranium gemeinsame, einem neuen

[1]) Zentralbl. 2, 780 (1915). — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 2004. — [3]) Z. anorg. Ch. 91, 145. — [4]) Sitzungsber. K. Akad. Wien IIa, 124.

Element X zugeschriebenen Linien gehören den beiden vorausgehenden Elementen an. Dagegen ließen sich in einigen Thuliumpräparaten neue Linien feststellen, die auf ein neues Element, Denebrium genannt, schließen lassen. Ferner scheint zwischen Neo-Thulium und Erbium das Element Dubhium zu liegen. Vielleicht ist auch das Erbium, nach seinem über 2800 gut meßbare Linien zeigenden Spektrum zu urteilen, noch weiter zerlegbar.

Durch fraktionierte Kristallisation der Nitrate des Ytterbiums erhielten J. Blumenfeld[1]) und G. Urbain ein Neoytterbium vom Atomgew. 173,54. Das Auersche Aldebaranium mit Atomgew. = 173,00 scheint sehr viel Thulium enthalten zu haben. Zur Prüfung des Fortschrittes der Fraktionierung wurden die Magnetisierungskoeffizienten bestimmt.

Terbinerde isolierten J. James[2]) und D. W. Bissel aus einem Gemisch von Gadolinium- und Terbiumoxyd durch fraktionierte Kristallisation der Bromate, wobei das Terbium mit Holmium und Dysprosium in die löslichsten Teile übergeht. Die Löslichkeit der Bromate wächst in folgender Reihe: Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Yttrium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutecium, Celtium, Scandium.

Um das Terbium vom Dysprosium zu trennen, wird die verschiedene Löslichkeit der Salze mit Äthylschwefelsäure benutzt. Das Oxyd des Terbiums ist orangerot, das Nitrat zeigt im blauen Spektralgebiete ein starkes Band.

Zur Darstellung reinen Neodyms aus dem käuflichen Erdgemisch bediente sich Ch. Garnier[3]) der fraktionierten Kristallisation des m-Nitrobenzolsulfonates. Das reine Neodymoxyd bildet drei Hydrate: $2\,Nd_2O_3 + 6\,H_2O$, rosafarben, bei 180° beständig, geht bei 320° in das hellbraune Hydrat, $2\,Nd_2O_3 + 3\,H_2O$, über, dieses bei 525° in $2\,Nd_2O_3 + 2\,H_2O$. Bei 650° entsteht das blaue Oxyd, Nd_2O_3.

Glüht man das Oxyd im Knallgasgebläse und läßt es dann an feuchter, kohlensäurefreier Luft zerfallen, so entsteht gleichfalls das Hydrat $2\,Nd_2O_3 + 6\,H_2O$.

Zur Trennung des Thoriums von anderen seltenen Erden fällt F. Jost[4]) aus der salzsauren Phosphatlösung durch Pyrophosphate das in verdünnten Säuren wenig lösliche Thoriumpyrophosphat.

---

[1]) Compt. rend. **159**, 323. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2060. — [3]) Zentralbl. **2**, 1174 (1915). — [4]) D. R.-P., Kl. 12m, Nr. 286087.

V. Chemische Verbindungen.

A. Verbindungen erster Ordnung:

Hydride, Oxyde, Sulfide, Halogenide, Nitride, Phosphide, Arsenide, Karbide, Silicide, Boride.

Hydride. Über die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff hat F. Haber[1]) neuerdings ausführlich berichtet und dabei den von Nernst betonten Widerspruch zwischen den Gleichgewichtsbestimmungen von Haber und Le Rossignol mit den thermischen Daten der Bildungswärme und der spezifischen Wärme des Ammoniaks beseitigt, indem er diese Daten neu bestimmte und dafür Werte fand, die von den älteren in der Literatur angegebenen nicht unerheblich abweichen. Bei 659° beträgt die Bildungswärme 13,15 Cal, bei 503° 12,7 Cal, bei 0° 10,95 bis 11,0 Cal. Die spezifische Wärme pro Mol. NH_3 bei konstantem Druck und 523° beträgt 11,8, bei 422° 11,0, bei 309° 10,3.

Als sehr guter Katalysator hat sich kohlenstoffhaltiges Uran erwiesen. Dieses aus Uranoxyd und Kohle im elektrischen Ofen dargestellt, zerfällt unter Stickstoffaufnahme zu Pulver und enthält dann ein Nitrid, das mit Kalilauge Ammoniak entwickelt. Nach diesem Übergang des anfangs kristallisierten Karbids in das Pulver hat die katalytische Wirksamkeit den höchsten Grad erreicht.

Als Katalysator für die Gewinnung von Ammoniak aus den Elementen eignet sich nach dem Patent der Zentralstelle für wissenschaftlich technische Untersuchungen Kl. 12k, Nr. 288496 das aus reiner Chromsäure durch Glühen an der Luft bereitete Chromoxyd. Sehr gesteigert wird die Ausbeute noch, wenn man dem Chromoxyd $^1/_{20}$ seines Gewichtes Ruthenium-, Osmium-, Iridium-, Rhodium- oder Platinchlorid zusetzt. Als günstigste Temperatur wird die von 600° bezeichnet.

Auch Magnesiumoxyd wirkt nach dem Deutschen Reichspatent Kl 12k, Nr. 289105[2]) bei der Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff als vorzüglicher Träger für die Katalysatoren Ruthenium, Rhodium, Iridium. Während diese allein unwirksam sind, erhalten sie in Mischung mit der 10—20fachen Menge Magnesiumoxyd eine außerordentliche Fähigkeit, Ammoniak zu bilden.

Die Bildung von Ammoniak und von Stickoxyd aus den Gemischen der Elementargase durch elektrische Entladungen ist nach E. Briner[3]) überwiegend thermischer Natur; die Ionisation spielt daneben eine untergeordnete Rolle. Die von den Entladungen ausgehende ultraviolette Strahlung hat nur eine negative Wirkung, indem sie sowohl Ammoniak als auch Stickoxyd wieder zersetzt.

---

[1]) Z. Elektrochem. **21**, 89—245. — [2]) Zentralbl. **1**, 124 (1916). — [3]) Ibid. **1**, 8 (1914).

A. N. Winchell[1]) widerspricht der Annahme, daß der in Eruptivgesteinen auftretende Graphit aus Karbiden oder Kohlenwasserstoffen entstanden sei und hält es für wahrscheinlicher, daß der Graphit aus der Reduktion von Kohlenoxyden durch Wasserstoff hervorgegangen ist. Das Gleichgewicht — C, CO_2, CO, H_2 liegt oberhalb 900° wesentlich bei CO und H_2, zwischen 700 und 900° bei CO, CO_2, H_2, während unter 500° Wasser und Kohlenstoff die stabilen Endprodukte sind. Das Wasser macht aus kohlehaltigen Schichten bei hoher Temperatur Wasserstoff und Kohlenoxyde frei, die dann, im Magma eingeschlossen, beim Abkühlen zur Ausscheidung von Graphit führen.

Die Nomenklatur der Silicium- und Borverbindungen, wie sie Alfred Stock[2]) auf Grund seiner ausführlichen Versuche auf diesen Gebieten entwickelt, schließt sich sachgemäß an die der Kohlenstoffverbindungen an. So heißen fortan die gesättigten Siliciumhydride: SiH_4 Monosilan, Si_2H_6 Disilan, Si_3H_8 Trisilan usw.; die ungesättigten Hydride: Si_2H_4 Disilen, Si_4H_6 Tetrasiladien, Si_2H_2 Disilin; die Substitutionsprodukte $SiHCl_3$ Trichlormonosilan, $HSiO_2H$ Monosilansäure. Die Borwasserstoffe heißen Borane, z. B. B_2H_6 Diboran, die Gruppe BO wird Boroxyl genannt.

Die in einem sehr sinnreichen Apparat vorgenommene Trennung des aus Magnesiumsilicid und Salzsäure entwickelten selbstentzündlichen Gasgemisches lieferte in 3,55 g Gemisch: 1,37 g SiH_4, 1,03 g Si_2H_6, 0,58 g Si_3H_8, 0,32 g Si_4H_{10} und 0,24 g höher siedende Silane. Das Monosilan, $Kp_{760} = -112°$, riecht ähnlich wie SbH_3 und entzündet sich an der Luft unter Abscheidung brauner Flocken. Durch Wasser erfolgt langsame Zersetzung: $SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$ und ähnlich in Gegenwart von Ätzalkalien.

Das Disilan, Si_2H_6, $Kp_{760} = -15°$, riecht stärker und widerlicher als das vorausgehende, zerfällt gegen 300° schnell unter Ausscheidung brauner Stoffe, entzündet sich an der Luft auch in kleinsten Bläschen noch; größere Mengen explodieren mit Luft sehr heftig; Wasser zersetzt nach: $Si_2H_6 + 4H_2O = 2SiO_2 + 7H_2$ Trisilan, Si_3H_8 $Kp_{760} = +53°$, farblose Flüssigkeit, die beim Aufbewahren zerfällt und sonst ähnlich wie Mono- und Disilan mit Luft oder Wasser reagiert.

Tetrasilan, Si_4H_{10}, $Kp_{760} = 80—90°$, neigt noch mehr zum Selbstzerfall schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Hydrierungen mittels Palladium. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin untersuchte A. Sieverts[3]). Stets ist die von der betreffenden

[1]) Zentralbl. **2**, 1212 (1915). — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **49**, 108 u. 111. — [3]) Z. anorg. Ch. **92**, 329.

Legierung gelöste Wasserstoffmenge proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck und nimmt mit steigender Temperatur ab. Nur bei reinem Platin und bei Legierungen mit 50 Proz. Platin wächst die allerdings geringe Löslichkeit mit steigender Temperatur. Dabei nimmt das Absorptionsvermögen des Palladiums mit steigendem Platingehalt ab. Dagegen erhöhen Silberzusätze bis zu 40 Proz. die Löslichkeit des Wasserstoffs im Palladium, und erst bei einem Silbergehalt über 40 Proz. sinkt die Löslichkeit wieder. In vermindertem Grade wirkt hier Gold ähnlich dem Silber.

Die von E. Bosshard[1]) und E. Fischli vorgeschlagene volumetrische Wasserstoffbestimmung beruht auf der Absorption des Gases durch Natriumoleatlösung in Gegenwart von fein verteiltem Nickel. Dieses wird aus Ni_2O_3 durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 340° bereitet und bis zur Verwendung in Wasserstoff aufbewahrt.

Die Hydrogenisation des Äthylens mittels Wasserstoff erfolgt nach C. Paal[2]) und A. Schwarz durch Platinhydrosol fast ebenso rasch als durch Palladiumhydrosol, wenn äquiatomare Mengen verwendet werden. Dabei wird die Geschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen sowohl von den absoluten Mengen als auch von der Konzentration des Katalysators wenig beeinflußt.

Nach C. Paal[3]) und A. Schwarz adsorbieren Platinhydrosol und Platinschwarz weniger Acetylen als die entsprechenden Palladiumpräparate. Hierbei wird das Acetylen teilweise in höhermolekulare Produkte umgewandelt, die das Metall allmählich unwirksam machen. In Gegenwart des gleichen Volumens Wasserstoff wird das Acetylen vom kolloidalen Platin etwa zur Hälfte in Äthylen übergeführt, ein Teil bleibt unverändert oder wird komplizierter verändert, und nebenher entsteht auch Äthan.

Iridium- und Osmiumhydrosol adsorbieren kein Acetylen. Bei Zimmertemperatur lösen 10 Teile Wasser 9,8 Raumteile Acetylen.

Die stufenweise Reduktion des Acetylens zu Äthylen und Äthan erreichten C. Paal[4]) und Ch. Hohenegger mittels Wasserstoff und Palladiumkolloid, wobei nebenher das Acetylen am Palladium kondensiert oder polymerisiert wird, und diese Produkte das Palladium allmählich unwirksam machen.

Stickstoffketten. Zur Kenntnis des Hydrazins teilen W. Schlenk[5]) und Th. Weichselfelder mit:

Natriumhydrazid, $NH_2.NHNa$, entsteht aus absolut wasserfreiem Hydrazin und Natrium in vollkommen reiner Stickstoffatmosphäre in

---

[1]) Z. angew. Ch. 28, 365. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 994. — [3]) Ibid., S. 1195 u. 1202. — [4]) Ibid., S. 275. — [5]) Ibid., S. 669.

Form von glänzend blättrigen Kristallen, ohne daß erhebliche Mengen Wasserstoff frei werden, weil dieser zur Reduktion des Hydrazins unter Ammoniakbildung verbraucht wird. Zwischendurch entsteht eine blaue Verbindung, vermutlich Natriumhydrazonium. Das Natriumhydrazid explodiert bei der Einwirkung von Luftsauerstoff, Feuchtigkeit oder Alkohol äußerst heftig, kann aber unter Benzol durch langsame Zugabe von alkoholhaltigem Benzol gefahrlos zersetzt werden in Hydrazin und Natriumalkoholat.

Aus wasserfreiem Hydrazin und Methylalkohol entsteht bei tiefen Temperaturen ein Hydrazinalkoholat, $N_2H_4CH_3OH$, das dem Hydrat des Methylhydrazins isomer ist.

Fritz Sommer[1]) teilt interessante Versuche mit, aus denen der Imidcharakter der Stickstoffwasserstoffsäure hervorgeht. Zunächst wird die schon von Thiele aufgefundene Umsetzung erörtert: $N_3H + HONO = N_2 + N_2O + H_2O$ und gefunden, daß diese so vollkommen verläuft, daß sie sich vorzüglich zur Entfernung von salpetriger Säure eignet, um dann im Rückstande Salpetersäure nachzuweisen. Mit CS_2 liefern die Azide Salze der Azidothiokohlensäure: $N_2.NMe + CS_2 = S:C(N_3)(S.Me)$. Das Natriumsalz $CN_3S_2Na.4H_2O$ bildet harnstoffähnliche Kristalle, verpufft beim Erhitzen, aber nicht durch Schlag, während das wasserfreie Salz, sowie das Kaliumsalz sehr explosiv sind. Insbesondere das weiße käsige Silbersalz explodiert trocken bei der geringsten Berührung. Auch Cu^{II}-, Hg^{II}- und Hg^{I}-, Pb-, Tl-, Cd-Salz sind charakteristisch. Eisenchlorid oxydiert zu dem enorm explosiven Disulfid, $N_2.N.C.S.S.C.N.N_2$.



F. Raschig[2]) hat die Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure durch Jod neuerdings wieder untersucht und findet, daß diese quantitativ nach der Gleichung $2N_3Na + 2J = 3N_2 + 2NaJ$ verläuft, wenn man Natriumthiosulfat am besten in Form eines Kristalles zufügt. Dabei wirkt aber nicht das aus Jod und Natriumthiosulfat entstandene Tetrathionat, sondern eine Zwischenstufe: wohl $NaJS_2O_3$ also Jodnatriumthiosulfat; denn es wurde gefunden, daß die Oxydation des Azides aufhört, wenn das Jod längere Zeit vor dem Zusatz des Azides mit dem Thiosulfat vermischt war. Jodüberträger ist der Thiosulfatrest NaS_2O_3, der unwirksam wird, sobald er sich zu Tetrathionat kondensiert hat. Freie Mineralsäuren stören den Vorgang, weshalb es sich empfiehlt, bei der volumetrischen Azidbestimmung Natriumacetat zuzugeben.

Ähnlich wie gegen Jod verhält sich das Natriumazid auch gegen Brom, indem zunächst keine Reaktion erfolgt, sondern erst nach Zugabe

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1833. — [2]) Ibid., S. 2088.

eines Thiosulfatkristalles. Auch Schwefelnatrium $Na_2S + 9$ aqua vermag ähnlich wie das Thiosulfat die Reaktion zwischen Azid und Jod bzw. Brom auszulösen, wobei Jodnatriumsulfid, NaSJ, als Zwischenprodukt angenommen wird.

Oxydationen. Eine auffällige Verschiedenheit in der Wirkung auf Pyrogallol und Luft oder auf Hydrosulfit und Luft beobachtete F. Henrich[1]) zwischen Natronlauge und gleich konzentrierter Kalilauge, indem Kalilauge die Sauerstoffabsorption wesentlich stärker beschleunigt als Natronlauge.

Da zur Vermeidung von Kohlenoxydbildung die Pyrogallollösungen sehr viel Alkalilauge enthalten müssen, wurde mit gutem Erfolg das Pyrogallol durch Oxyhydrochinon ersetzt.

F. Weigert[2]) und H. Böhm zeigten, daß Ozon und Wasserstoff im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einer Stunde nicht aufeinander wirken. Durch das ultraviolette Licht einer Quecksilber-Quarzlampe werden die beiden Reaktionen: $2\,O_3 = 3\,O_2$ und $H_2 + O_3 = H_2O + O_2$ in Gang gehalten, ohne daß Wasserstoffsuperoxyd auftritt.

Die Oxydation von Kohle zu Kohlensäure in feuchter Luft wird nach A. Doroschewski[3]) und A. Bardt durch die Gegenwart von Eisenoxyden oder Eisensalzen, wie z. B. durch Ferrooxalat, beschleunigt, indem Eisenoxyd entsteht, das dann die Kohle oxydiert. Das so gebildete niedere Eisenoxyd wird durch den Luftsauerstoff wieder höher oxydiert und kann so von neuem die Kohle oxydieren.

In Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten fanden K. A. Hofmann[4]) und O. Schneider, daß mit Osmium aktivierte Chloratlösungen sich zur volumetrischen Bestimmung des Wasserstoffs eignen, wenn gleichzeitig geringe Mengen Platin und Palladium zugegen sind. Zur praktischen Ausführung füllt man eine Hempelpipette mit Röhren aus porösem Ton, die durch Eintauchen in Platinchloridlösung und Glühen oberflächlich platiniert wurden. Als Flüssigkeit dient eine Lösung von 5 g $NaHCO_3$, 0,01 g OsO_4, 35 g $NaClO_3$ in 300 g Wasser, der man in der Pipette von Zeit zu Zeit 1 ccm einer 1 proz. Palladiumchlorürlösung zusetzt. Von reinem Wasserstoff werden in 10 Minuten 50 und mehr Kubikzentimeter unter Wasserbildung aufgenommen; Methan wird nicht angegriffen, so daß man den Wasserstoff neben diesem Gas bestimmen kann. Kohlenoxyd wird langsam oxydiert, doch kommt dieses bei normalem Gange der Gasanalyse nicht mehr im Gemisch vor.

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 2006. — [2]) Z. physik. Ch. **90**, 189. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1669; Zentralbl. **2**, 262 (1915). — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1585.

Läßt man bei obiger Zusammenstellung das Osmium und das Chlorat weg, so hat man eine Pipette, die Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff außerordentlich schnell bei gewöhnlicher Temperatur zu Wasser vereinigt. Allgemein hat sich ergeben, daß man durch Kombinierung mehrerer Katalysatoren die Einzelwirkungen unerwartet hoch steigern kann.

Man hat zur Erklärung der Tatsache, daß Wasser beim Leiten durch kupferne oder bleierne Röhren insbesondere gegen gewisse Algen giftige Wirkung erhält, angenommen, daß Metalle in Berührung mit Wasser als metallische Kolloide gelöst werden. H. Nordenson[1]) hat aber nachgewiesen, daß eine solche spontane Auflösung von Metallen in Wasser weder bei langem Aufbewahren, noch beim Kochen oder Erhitzen und Abschrecken in Wasser stattfindet. Die scheinbare Löslichkeit beruht stets auf der Oxydation durch den Luftsauerstoff, wodurch Hydroxyde als Kolloide in das Wasser befördert werden. Dieser Vorgang findet besonders bei Blei und Kupfer statt und wird durch ultraviolettes Licht, Röntgen- und Radiumstrahlen sehr verstärkt. Auch Silber löst sich zunächst als kolloidales Oxyd auf, dieses wird aber durch Licht leicht reduziert, namentlich in alkoholischen Lösungen, so daß sekundär kolloides Silber in der Lösung angetroffen wird. Ähnlich dem Silber verhält sich das Quecksilber, dagegen bleiben Gold und Platin ungelöst.

Oxyde. Aus Chlorkaliumschmelzen stellte J. A. Hedvall[2]) das Manganoxydul in hellgrünen und graugrünen Würfeloktaedern dar, denen bei höheren Temperaturen sich bräunlichrote Kriställchen von Mn_3O_4 beimengten. Mit Kobaltoxydul bildet das Manganoxydul ein Mischkristallgebiet von 26—76 Proz. CoO, wobei die Farbe von gelblichgrün nach grünbraun vertieft wird. Nickeloxydul und Kobaltoxydul geben ein lückenloses Gebiet von Mischkristallen aus Würfeloktaedern von gelblichgrüner bis brauner Farbe.

R. B. Sosman[3]) macht darauf aufmerksam, daß Platin aus Eisenoxyden Sauerstoff frei macht und sich mit dem Eisen legiert. Auch Magnetit wird beim Glühen in einem Platintiegel im Vakuum auf diese Weise zerlegt.

Bekanntlich ist das aus basischem Eisenchlorid hergestellte kolloidale Ferrihydroxyd ein positives Kolloid, weil es positive Ionen, vermutlich $H^{\cdot}$-Ionen adsorbiert enthält. Neutralisiert man diese durch die negativen Hydroxylionen einer Lauge, so koaguliert das Eisenhydroxyd. Gibt man aber nach F. Powis[4]) das Sol oder auch die Eisenchloridlösung, z. B. 50 ccm $^{n}/_{100}$-Eisenchloridlösung, zu 150 ccm $^{n}/_{100}$-Natron-

[1]) Kolloidchem. Beiheft **7**, 91 und 110. — [2]) Z. anorg. Ch. **92**, 381. — [3]) Zentralbl. **2**, 67 (1915). — [4]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 818.

lauge, so entsteht ein negativ geladenes Kolloid, das Hydroxylionen adsorbiert enthält, diese aber bei ausgiebiger Dialyse verliert und dann koaguliert wird.

Für reines wasserfreies Stickstoffdioxyd fand G. Oddo[1]) den Schmelzpunkt — 9,04° und den Siedepunkt 22—23°. Die Lösung in Nitrobenzol enthält fast ausschließlich die Moleküle N_2O_4, während in Benzol mit steigender Konzentration höhere Polymerisation eintritt. Eisessig spaltet in NO_2-Moleküle. In feuchtem Nitrobenzol scheinen Moleküle eines Untersalpetersäurehydrats, $N_2O_4H_2O$, aufzutreten.

Zur quantitativen Bestimmung von Niobsäure neben Tantalsäure reduziert A. G. Levy[2]) die Fluoride in salzsaurer Lösung mit Zink und titriert das dunkle Oxyd, $Nb_{10}O_{17}$, mit Permanganat. Der Verf. macht auch auf die Verflüchtigung von Tantalfluorid aufmerksam, die eintritt, wenn Tantalsäure in Flußsäure gelöst, eingedampft und geglüht wird, oder wenn das Kaliumfluortantalat geglüht wird. Auch beim Erhitzen mit Fluorammon geht Tantalsäure teilweise flüchtig.

Die quantitative Trennung von Wolfram und Molybdän gelingt nach E. Marbaker[3]) am besten in folgender Weise: Zur kochenden Lösung von Na-wolframat und -molybdat setzt man für 0,15 g WO_3 etwas mehr als 20 ccm einer Lösung von 50 g Zinnchlorür in 200 ccm konzentrierter Salzsäure. Das Wolfram fällt dann als blaues W_2O_5 nieder, das mit 5 proz. Chlorkaliumlösung gewaschen wird.

Während beständige oder überhaupt charakterisierbare Hydrate der Kieselsäure nicht bekannt sind, bleiben nach G. Martin[4]) Silikooxalsäure, $Si_2(OH)_6$, und Silikomesoxalsäure, $Si_3(OH)_8$, bei 100° oder im Vakuum über Schwefelsäure unverändert. Da beide durch Ammoniak unter Wasserstoffentwickelung in dieselbe Form von Kieselsäure übergehen, wird geschlossen, daß diese eine cyklische Konstitution besitze.

Sulfide, Selenide. Bekanntlich enthält die durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel unter Luftabschluß bereitete Lösung Thiosulfat und Calciumpolysulfide. Diese geben nach S. J. M. Auld[5]) beim Ausschütteln der Lösung mit Schwefelkohlenstoff an diesen so lange Schwefel ab, bis das Polysulfid in Disulfid, CaS_2, übergegangen ist. Dieses Disulfid tritt im kristallisierten Zustande als $CaS_2 . CaO . 7 H_2O$ stets auf, wenn man 1 Mol. Kalk mit 2 Atomen Schwefel in Wasser kocht und abkühlt. Nach reichlichem Schwefelzusatz bindet das Disulfid noch 5 Atome Schwefel, und das so entstandene Heptasulfid wird auf Grund dieser Beobachtungen als $CaS_2 . S_5$ formuliert. Hiermit

[1]) Gazz. chim. **45**, I, 413. — [2]) Zentralbl. **2**, 165 (1915). — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 86. — [4]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1043. — [5]) Ibid., p. 480.

stimmt die Tatsache überein, daß aus dem Heptasulfid und Jodäthyl stets nur Äthyldisulfid entsteht.

Zur Darstellung von grünem Mangansulfid gibt W. Fischer[1]) die Lösung von Manganchlorür in Ammoniak zur farblosen Schwefelammonlösung. Starkes Rühren und langsame Fällung wirken dabei günstig. Die grünen bis schwarzen Kristalle sind reguläre Oktaeder und Ikositetraeder von der Zusammensetzung MnS. Wegen ihrer Dichte und ihrer Beständigkeit beim Auswaschen eignet sich diese Form besonders gut zur Trennung des Mangans von den Erdalkalien. Dagegen besteht das schleimige rosafarbene Mangansulfid aus einem Gemisch mit höherem Schwefelgehalt, doch läßt sich aus konzentrierter Manganacetatlösung mit Schwefelwasserstoff auch rotes kristallines MnS fällen.

Die Einwirkung von Stannochlorid auf Schwefelsäure und schweflige Säure untersuchte R. G. Durrant[2]). Danach entsteht aus konzentrierter Schwefelsäure und Stannochlorid bei 130—200° unter Salzsäureentwickelung Stannisulfat und Schwefeldioxyd. In mäßig salzsaurer wässeriger Lösung wird schweflige Säure vom Zinnchlorür zu Schwefelwasserstoff reduziert, der dann weiterhin mit schwefliger Säure Schwefel abscheidet. Bei hoher Salzsäurekonzentration fällt aber der Schwefelwasserstoff das entstandene Zinnchlorid als Schwefelzinn, SnS_2.

G. N. Lewis[3]) und W. N. Lacey fanden, daß Kohlenoxyd und Schwefel schon bei 250—300° außer Kohlenoxysulfid auch Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff liefern: $2\,COS = CO_2 + CS_2$. Außerdem zerfällt der Schwefelkohlenstoff teilweise in Schwefel und CS. Die hier geltenden Gleichgewichtsbedingungen werden festgelegt.

N. Costeanu[4]) hat gefunden, daß man aus verschiedenen Sulfiden durch Erhitzen im Kohlensäurestrom Schwefel austreiben kann, z. B. $Cu_2S + CO_2 = Cu_2O + CO + S$ bei 715—1000° oder $ZnS + CO_2 = ZnO + CO + S$ bei 750°, oder $FeS + CO_2 = FeO + CO + S$ bei 1000° und $3\,FeS + 4\,CO_2 = Fe_3O_4 + 4\,CO + 3\,S$ bei 1100°. Die Alkalisulfide bilden mit Kohlendioxyd schon bei 220° Karbonate, Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefel, aber dieser liefert dann mit dem Karbonat Schwefelleber.

Ähnlich wie im bekannten hüttenmännischen Verfahren Blei und Kupfer aus den Gemischen der Oxyde mit den Sulfiden durch gegenseitige Reduktion hervorgehen, könnte man nach W. R. Schoeller[5]) auch das metallische Wismut darstellen, weil die Reduktion nach $2\,Bi_2O_3 + Bi_2S_3 = 6\,Bi + 3\,SO_2$ schon bei niederer Temperatur fast vollständig verläuft. Nur in untergeordneten Mengen bildet sich

[1]) Zentralbl. **1**, 1108 (1915). — [2]) Journ. Chem. Soc. **107**, 622. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1976. — [4]) Ann. chim. phys. **2**, 189. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 6.

basisches Sulfat. Für Antimon erfolgt der Umsatz $2\,Sb_2O_3 + Sb_2S_3 = 6\,Sb + 3\,SO_2$ nur zu 50 Proz.

Der aus Aluminiumselenid und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur leicht darstellbare Selenwasserstoff wirkt nach L. Vanino[1]) und A. Schinner auf Aldehyde in Gegenwart starker Salzsäure leicht ein und liefert die gut kristallisierten Selenaldehyde, z. B. CH_2Se, $CH_3.CSeH$, C_6H_5CSeH.

Halogenide. Richard Lorenz[2]) und K. Hiege fanden, daß in Silberchlorid- und -bromidkristallen durch Belichtung kolloidale Silberteilchen entstehen, die zunächst als feiner Nebel erscheinen, aus dem allmählich zahlreiche einzelne Teilchen sich abheben, die dann weiter wachsen. Aus dem durch Belichtung erzeugten Nebel gehen auch im Dunkeln beim Erwärmen Teilchen hervor, die den Nebel aufzehren.

Thalliumchlorür wird nach A. Benrath[3]) in Gegenwart von Oxalsäure, Weinsäure, Alkohol usw. im Lichte zu Metall reduziert, wogegen das Bromür nur langsam und das Jodür kaum verändert wird. Thallibromid in Oxalsäurelösung ist äußerst lichtempfindlich und scheidet je nach der Lichtart gelbes bis rotes Bromür ab. Aus Thallichloridlösung wird zunächst reines Sesquichlorid, Tl_2Cl_3, gefällt, das dann in das Chlorür übergeht.

Auch tellurige Säure, Tellursäure und selenige Säure werden im Lichte durch Oxalsäure zu Tellur bzw. Selen reduziert.

Titantetrachlorid in Alkohol gelöst, färbt sich am Lichte violettblau, indem ein Salz des dreiwertigen Titans entsteht und der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird.

Vermeidet man beim Eindampfen von Chlormagnesiumlaugen stellenweise Überhitzung der Gefäßwände, so tritt nach H. Hof[4]) Salzsäure erst auf, wenn der Kochpunkt des Hexahydrates, nämlich 157°, erreicht ist.

Die Assoziation von Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung bestimmte G. A. Linhart[5]) auf Grund der Verteilung desselben zwischen Wasser und Benzol. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$$HgCl_2 + HgCl_2 \rightleftharpoons Hg_2Cl_4$$

wurde bei 25—40° konstant befunden, woraus folgt, daß die Assoziation nur bis zu dem Doppelmolekül führt.

Die Ammoniumperhalogenide zeigen nach F. D. Chattaway[6]) auffallend große Beständigkeit, z. B. Ammoniumperbromid, NH_4Br_3, orange-

[1]) Journ. pr. Ch. **91**, 116. — [2]) Z. anorg. Ch. **92**, 27. — [3]) Zentralbl. **1**, 726 (1915). — [4]) Chem.-Ztg. **39**, 470. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 258. — [6]) Journ. Chem. Soc. **107**, 105.

farbene Kristalle, die im geschlossenen Rohre auch bei 180—200° beständig sind. Über Kalk entweicht ein Teil des Broms, so daß NH_4Br hinterbleibt. Das Dichlorjodid, NH_4Cl_2J, scheidet sich aus einer konzentrierten Lösung von Salmiak und Jod nach kurzem Einleiten von Chlor in scharlachroten Prismen ab, die im Vakuum über Kalk Chlorjod abgeben, im geschlossenen Rohre aber beständig sind. Daraus entsteht bei längerer Einwirkung von Chlor das goldgelbe Tetrachlorjodid, NH_4Cl_4J, das in geschlossenen Gefäßen viele Stunden lang auf 200° erhitzt werden kann, ohne sich zu verändern. Auch das tief granatrote Chlorbromjodid, NH_4ClBrJ, erfährt im geschlossenen Raume nur eine umkehrbare Dissoziation in Salmiak und Bromjod.

Ludwig Wolf[1]) hat gefunden, daß Phosphortribromid von Quecksilbermetall zu rotem Phosphor reduziert wird. Man erhitzt im geschlossenen Rohre unter Schütteln längere Zeit auf 100° und steigert dann die Temperatur allmählich auf 170°. Nach dem Herauslösen des Quecksilberbromids mit Äther wird das Rohprodukt von 87 Proz. Phosphorgehalt nochmals mit dem gleichen Gewicht Phosphortribromid auf 220—240° erhitzt, mit Äther extrahiert und im Vakuum durch Erhitzen von den letzten Spuren Quecksilberbromid befreit. Dieser Phosphor von 99,8 Proz. P ist mennige- bis zinnoberrot gefärbt, hat $D_4^{24} = 1{,}876$, färbt sich bei 250° vorübergehend braunschwarz, beim Erkalten wieder rot, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und wird zum Unterschied von dem Schenckschen roten Phosphor durch Ammoniakwasser nicht gefärbt. Obwohl die Entzündungstemperatur erst bei ungefähr 300° liegt, oxydiert er sich langsam an feuchter Luft und wird von Laugen unter Phosphorwasserstoffentwickelung gelöst. In Gegenwart von Wasser werden Halogensilber, Halogenquecksilber, auch Kupfersulfat und Indigo reduziert. Die zur Bildung dieses Phosphors führende Reaktion: $2\,PBr_3 + 3\,Hg = 3\,HgBr_2 + 2\,P$ verläuft überwiegend in diesem Sinne bei mittleren Temperaturen und hohem Druck, läßt sich aber augenfällig umkehren bei hoher Temperatur und vermindertem Druck, wenn man diesen roten Phosphor und Quecksilberbromid gemischt in einem rechtwinkelig gebogenen Einschmelzrohr auf 240° erhitzt und das andere Rohrende auf — 15° abkühlt. Alsbald sammelt sich im gekühlten Teile Phosphortribromid an.

Interessant ist auch der folgende Versuch: Man erhitzt Quecksilber mit Phosphortribromid unter 60 mm Druck zum Sieden; es bildet sich kein roter Phosphor. Dieser tritt aber auf, wenn der Druck auf 760 mm steigt, und verschwindet wieder, wenn der Druck auf 30 mm sinkt.

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1272.

Eine neue Methode zur jodometrischen Bestimmung des Vanadins gründen H. Ditz[1]) und F. Bardach auf die Reduktion von Vanadinsäure durch Bromwasserstoffsäure nach der Gleichung:



$$V_2O_5 + 2\,KBr + 6\,HCl = 2\,VOCl_2 + Br_2 + 2\,KCl + \text{Wasser}.$$

Die Bildungswärme des Vanadinpentoxyds und der Vanadinchloride ermittelten O. Ruff[2]) und L. Friedrich: V_2O_3 aus $2\,V$ und $^3/_2\,O_2$ = 302 Cal, V_2O_5 aus $2\,V$ und $^5/_2\,O_2$ = 437 Cal, $VOCl_3$ aus den Elementen = 200 Cal, VCl_2 desgleichen = 147 Cal, VCl_3 desgleichen = 187 Cal, VCl_4 desgleichen = 165 Cal. Mit Hilfe dieser Werte werden die Gleichgewichte der beiden Reaktionen: $2\,VCl_4 \rightleftharpoons 2\,VCl_3 + Cl_2$ und $2\,VCl_3 \rightleftharpoons VCl_2 + VCl_4$ definiert.

Bei der Destillation des Arsens als Arsentrichlorid in der quantitativen Analyse verwendet P. Jannasch[3]) an Stelle des sonst gebräuchlichen Ferrosalzes das Hydrazinsulfat als Reduktionsmittel. Mit einer Lösung von 3 g Hydrazinsulfat, 1 g Bromkalium und 100 ccm rauchender Salzsäure kann man das Arsen durch einmaliges Destillieren vollständig in die Vorlage treiben.

Reines Antimonpentachlorid ist nach E. Moles[4]) zitronengelb gefärbt und schmilzt bei 3°. Die kryoskopische Konstante wurde zu 18,5 bestimmt. Chlor, Brom, Zinnchlorid, Antimontrichlorid, Chromylchlorid, Chromsäureanhydrid zeigen, in Antimonpentachlorid gelöst, normale Molekulargewichte. Dagegen werden Jodtrichlorid und Goldchlorid dissoziiert. In siedendem Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform ist Antimonpentachlorid bei mittlerer Konzentration kaum, bei niederer aber merklich dissoziiert.

Otto Ruff[5]) fand, daß pulverförmiges Jod auf Antimonpentachlorid unter Temperaturerhöhung von etwa 15° einwirkt, indem das Pentachlorid nach der Gleichung $SbCl_5 + 2\,J = SbCl_3 + 2\,JCl$ reduziert wird. Das Chlorjod verbindet sich weiterhin mit Pentachlorid zu $SbCl_5 . 2\,JCl$ und $SbCl_5 . 3\,JCl$, die eine zusammenhängende Reihe von Mischkristallen bilden: Prismen oder Nadeln im auffallenden Lichte blauschwarz oder dunkelviolett, im durchfallenden rotorange, rauchen an der Luft und schmelzen bei 62—63°. Außerdem bilden sich auch JCl_3 und SbJ_3 in untergeordneten Mengen.

Das Kohlenstofftetrajodid, CJ_4, stellte M. Lantenois[6]) dar aus stark alkalischer Aceton enthaltender Jodkaliumlösung mittels konzentrierter Natriumhypochloritlösung. Der Niederschlag liefert, aus Benzol umkristallisiert, rubinrote Oktaeder, die nur unter Zersetzung schmelzen.

---

[1]) Z. anorg. Ch. **93**, 97. — [2]) Ibid. **89**, 279. — [3]) Journ. pr. Ch. **91**, 133. — [4]) Z. physik. Ch. **90**, 70. — [5]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 2068. — [6]) Journ. Pharm. Chim. **10**, 185.

Dieses Tetrajodid ist im Vergleich zu den anderen Halogenkohlenstoffverbindungen außerordentlich reaktionsfähig, wird z. B. durch den Sauerstoff der Luft auch im Dunkeln zu Jod, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd oxydiert. Wässerige Silbernitratlösung fällt alles Jod als Jodsilber, während Kohlensäure und Salpetersäure frei werden. Wasserstoff reduziert bei 100° zu Jodoform, bei 150° zu Methylenjodid und Methyljodid. Alkoholische Kalilauge reduziert zu Methan, desgleichen Natriumammonium.

Als Ausgangsmaterial für die Chlorsiliciumverbindungen benutzte G. Martin[1]) das 50proz. Ferrosilicium. Dieses liefert im Chlorstrom bei 180—200° auf 50 kg an $SiCl_4$ 54 kg, an Si_2Cl_6 3 kg, an Si_3Cl_8 200 g. Da die Ausbeute an Si_2Cl_6 bei tieferen Temperaturen größer ist als bei höheren und Si_2Cl_6 nicht aus Si und $SiCl_4$ entsteht, wird angenommen, daß im Silicium und in den Siliciden Komplexe von Siliciumatomen vorliegen, welche bei der Chlorierung schrittweise abgebaut werden.

Das Disiliciumhexachlorid, Si_2Cl_6, schmilzt bei — 1°, siedet unter 760 mm bei 145° und liefert mit absolutem Alkohol unter fortschreitendem Ersatz der Chloratome gegen Äthoxylgruppen schließlich Hexaäthoxysilikoäthan, $Si_2(OC_2H_5)_6$, farblose Flüssigkeit, $Kp_{15} = 123°$, das gleich der durch Wasser entstehenden Silikooxalsäure mit Alkalilaugen Wasserstoff entwickelt. Als siliciumreichstes Chlorid wurde Trisiliciumoktachlorid, Si_3Cl_8, vom Siedep. (760 mm) 210° aufgefunden.

Die chemische Fabrik Buckau[2]), Magdeburg, stellt Thionylchlorid neben Schwefeltetrachlorid aus Phosgen und Schwefeldioxyd oder aus Chlor, Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd dar. Von den beiden Reaktionen:



$$SO_2 + COCl_2 = SOCl_2 + CO_2 \quad \text{und} \quad SO_2 + 2\,COCl_2 = SCl_4 + 2\,CO_2,$$

überwiegt die erstere bei niederer Temperatur und bei Überschuß an Schwefeldioxyd. Am besten verlaufen diese Reaktionen, wenn man die Gase über poröse Holzkohle bei 200—400° leitet.

Nitride, Boride, Karbide. Aluminiumnitrid verflüchtigt sich nach Fr. Fichter[3]) und G. Oesterheld bei 1890° und 14 mm Stickstoffdruck unter teilweiser Dissoziation. Aluminiumkarbid dissoziiert gegen 2000° beträchtlich unter Graphitbildung.

In Borstählen wies G. Hannesen[4]) das Borid, Fe_3B_2, vom Schmelzp. 1351° nach. Die Härte ist außerordentlich hoch und teilt sich den Stählen mit, besonders dann, wenn durch langsames Abkühlen

[1]) Journ. Chem. Soc. **105**, 2860. — [2]) D. R.-P., Kl. 12, Nr. 284935. — [3]) Z. Elektroch. **21**, 50. — [4]) Z. anorg. Ch. **89**, 257.

eine borperlitische Struktur sich entwickelt. Zum Beispiel beträgt der Härtegrad bei 5 Proz. Bor 6—7, bei 6 Proz. Bor 7—9, bei 7,5—8,5 Proz. Bor mehr als 9.

Elektrolysiert man Lösungen von Ferrosulfat und Magnesiumchlorid in 75 proz. Glyzerin bei 0,26 Amp. Stromdichte, so erhält man nach R. Kremann[1]) und J. Lorber an der Kathode Abscheidungen, die Eisen, Magnesium und Kohlenstoffverbindungen enthalten und beim Ritzen starke Funken werfen. Worauf diese Pyrophorität beruht, ist noch nicht aufgeklärt, sie beruht aber nicht auf dem Magnesiumgehalt der Legierung, da auch bei Verwendung von Salmiak statt Magnesiumchlorid pyrophore Abscheidungen entstehen.

Wichtige Beiträge zur Kenntnis der Eisenkarbide und ihrer katalytischen Wirkung auf die Zersetzung des Kohlenoxyds lieferten S. Hilpert[2]) und Th. Dieckmann. Danach wirkt in der Reaktion $C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO$ als Katalysator weder metallisches Eisen noch Kohlenstoff, sondern das Eisenkarbid, Fe_3C, indem dieses durch Kohlenoxyd in kohlenreichere Karbide übergeführt wird, die unter Kohleabscheidung das normale Karbid zurückbilden, ohne daß eine einfache Oberflächenkatalyse eintritt. Denn typische Kontaktgifte, wie NH_3, CN, AsH_3, ändern den Verlauf der Kohlenoxydzersetzung nicht. Zum Nachweis des Karbids, Fe_3C, in den kohligen Produkten diente die Bestimmung des ferromagnetischen Umschlagpunktes, der für Fe_3C bei 220°, für reines Eisen bei 750° liegt.

Bei 950° wirkt das Kohlenoxyd zwar reduzierend auf Eisenoxyd ein, aber es findet weder Karbidbildung, noch Kohleabscheidung statt. Diese beginnen erst bei 850° abwärts und verlaufen bei 800° sehr rasch. Dieses Eisenkarbid wird von Salzsäure langsamer angegriffen als das im gehärteten Stahl oder im Gußeisen enthaltene und gibt schließlich weniger kohlenstoffhaltige Gase und mehr fettigen kohligen Rückstand.

In dieser Hinsicht ähnlich verhält sich auch bei 200—600° angelassener Stahl, während nach dem Anlassen bei 700° der Stahl von der Salzsäure ohne wesentliche Kohleabscheidung gelöst wird.

Siegfried Hilpert[3]) und G. Grüttner haben Verbindungen des Quecksilbers mit zwei verschiedenen Alkylgruppen dargestellt, indem sie Alkylmagnesiumhalogenide auf Alkylquecksilberhalogenide wirken ließen: z. B. Benzylquecksilberphenyl, Benzylquecksilberäthyl, Äthylquecksilberphenyl. Diese gemischten Quecksilberdialkyle lagern sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die einfachen symmetrischen Verbindungen um.

---

[1]) Monatsh. Ch. **35**, 1387. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1281. — [3]) Ibid., S. 906.

Die Affinität der verschiedenen Alkyle zum Quecksilber nimmt in der Reihenfolge Benzyl, Äthyl, Phenyl, Naphthyl ab, so daß das stärker affine das schwächer affine während der Einwirkung des Magnesiumalkylhalogenids verdrängt.

K. Lederer[1]) fand, daß aus ätherischer Phenylmagnesiumbromidlösung und Tellurdibromid neben dem Diphenyltellurid, $(C_6H_5)_2Te$, gelbliches Öl, auch das Ditellurid, $(C_6H_5)_2Te_2$, in blutroten dünnen Nadeln vom Schmelzp. 53° entsteht. Durch Reduktion mit Natrium in Alkohol geht dieses über in Phenyltellurol, $C_6H_5.TeH$, das als Phenyltellurolquecksilberchlorid, $C_6H_5.Te.HgCl$, gelber Niederschlag abgeschieden wird. Erwärmt man das Ditellurid mit 65 proz. Salpetersäure auf dem Wasserbad, so kristallisiert das Nitrat der Phenyltellurinsäure, $C_6H_5.TeO.NO_3$, aus dem durch Lösen in Lauge und Neutralisieren mit Säure die freie Phenyltellurinsäure, $C_6H_5.TeO.OH$, als weißes Pulver erhalten wird.

Vom Diphenyltellurid und seinen Analogen leiten sich, besonders mit Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid, schön kristallisierte Doppelverbindungen ab.

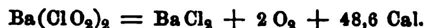
B. Verbindungen höherer Ordnung.

Salze, Doppeloxyde, Peroxyde, Doppelhalogenide, komplexe Anionen und innerkomplexe Salze.

Salze. Das Kaliumchlorit, $KClO_2$, stellen G. Bruni[2]) und G. Levi dar durch Neutralisieren einer wässerigen Lösung von Chlordioxyd mit Kalilauge oder aus Chlorat und wässeriger Oxalsäure. Das gelbe Silberchlorit gibt mit Ammoniak die Verbindungen $AgClO_2.NH_3$, hellgelbe Kristalle, $AgClO_2.2NH_3$ und $AgClO_2.3NH_3$ farblose Kristalle.

Die Analogie zwischen Chloriten und Nitriten tritt in vielen Reaktionen zutage, z. B. mit Ferrosulfat, Ferrocyankalium, Diphenylamin, Brucin. Aus der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich die Beweglichkeit des ClO_2-Ions zu 51,0 bei 25°, während für NO_2 der Wert 75,4 gefunden wurde. Nach kryoskopischen Messungen ist Kaliumchlorit in Lösung stark ionisiert, aber nicht hydrolysiert.

Konzentrierte Schwefelsäure bringt die Chlorite zu heftigem Zerfall. Auch beim Erhitzen werden außer Blei- und Silberchlorit namentlich auch Kalium- und Baryumchlorit explosiv zersetzt:


$$Ba(ClO_2)_2 = BaCl_2 + 2\,O_2 + 48{,}6\ \text{Cal.}$$

In Berührung mit verbrennbaren Stoffen sind die Chlorite außerordentlich empfindlich, so daß z. B. Baryumchlorit mit rotem Phosphor

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1345, 1422. — [2]) Gazz. chim. 45, 161.

auch ohne Schlag verbrennt. Auch Rhodankalium entzündet sich in Berührung mit Baryumchlorit sofort.

Das Hydrazindiperchlorat, $N_2H_4 . 2 HClO_4 . 2 H_2O$, beschreibt J. W. Turrentine[1]) als farblose, blätterige, orthorhombische Kristalle, die an der Luft zerfließen und sich zu 102 g auf 100 g Wasser lösen. Schon im Vakuum über Schwefelsäure wird Überchlorsäure abgespalten, und in Lösung erfolgt Zerfall in freie Überchlorsäure und Monoperchlorat, das in monoklinen Kristallen erhalten wurde. Beide explodieren durch Schlag mit dem Hammer.

Neue Beobachtungen an Jodisalzen machten Fr. Fichter und H. Kappeler[2]). Durch Oxydation von Jod in wasserfreier Überchlorsäure bei niederer Temperatur entsteht das Jodiperchlorat, $J(ClO_4)_3 . 2 H_2O$, das bei gewöhnlicher Temperatur bald in Jodsäure übergeht. Aus basischem Jodisulfat, $(JO)_2SO_4 . {}^1/_2 H_2O$, mit Schwefelsäureanhydrid bei 100—120° erhielt man das neutrale Jodisulfat, $J_2(SO_4)_3$, in Form von hellgelben Prismen. Erhitzt man Jodsäure in Phosphorsäure, so entweichen Jod und Sauerstoff und es tritt dasselbe Jodijodat, $J(JO_3)_3$, auf, das auch aus Jod und Ozon entsteht. Alle Jodisalze sind gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich.

Während die Dissoziation von Natriumbikarbonat über die Trona $Na_4H_2(CO_3)_3 . 3 H_2O$ führt, zerfällt nach R. M. Caven[3]) das Kaliumbikarbonat ohne Zwischenstufe in K_2CO_3, CO_2 und H_2O mit einem Wärmeverbrauch von 15 730 cal pro Grammolekül. Für Rubidiumbikarbonat beträgt die Dissoziationswärme 19 780 cal, für Cäsiumbikarbonat 28 980 cal.

Die Umsetzung von Ammonsulfat mit Calciumnitrat bietet Schwierigkeiten, weil der Gipsschlamm kaum filtrierbar ist und weil gegen 10 Proz. Gips gelöst bleiben. Nach H. Le Chatelier[4]) und B. Bogitch werden diese Mißstände vermieden, wenn man das Lösungsgemisch auf 150° erhitzt, weil dann der Gips in das dichte, gut filtrierbare und unlösliche Hemihydrat, $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$, übergeht.

Bei der Einwirkung von Ammoniak und kohlensäurehaltiger Luft auf Kupferspäne beobachtete P. Carles[5]), daß der Überzug von Kuprikarbonat durch das Metall allmählich zu Kuprokarbonat reduziert wurde: graugrünes Pulver, an der Luft ziemlich beständig, unlöslich in reinem und in ammoniakalischem Wasser.

Die Hydrolyse wässeriger Kupferformiatlösungen führt nach G. Fowles[6]) beim Siedepunkt zu unlöslichem basischen Salz, $Cu(CHO_2)_2 . 2 Cu(OH)_2$, grüne mikroskopische Tafeln. Aus stärker verdünnten

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1122. — [2]) Z. anorg. Ch. **91**, 134. — [3]) Journ. Chem. Soc. **105**, 2752. — [4]) Compt. rend. **161**, 475. — [5]) Zentralbl. **2**, 877 (1915). — [6]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1281.

Lösungen und bei etwas niedrigerer Temperatur fällt das gleichfalls grüne Salz, $Cu(CHO_2)_2 . 3 Cu(OH)_2$, aus.

Die Zersetzung der Metallsulfate in der Wärme untersuchten H. O. Hofman[1]) und W. Wanjukow, indem sie die flüchtigen Produkte im trockenen Luftstrom fortführten. Die im folgenden aufgeführte Temperaturdifferenz reicht vom Anfang der Zersetzung bis zum energischen Zerfall:

$FeSO_4$	⟶	$Fe_2O_3 . 2 SO_3$ von 167—480°.
$Fe_2O_3 . 2 SO_3$	⟶	Fe_2O_3 von 492—560°.
$Bi_2(SO_4)_3$	⟶	$5 Bi_2O_3 . 4 (SO_3)_3$ von 570—639°.
$Al_2(SO_4)_3$	⟶	Al_2O_3 von 590—639°.
$PbSO_4$	⟶	$6 PbO . 5 SO_3$ von 637—705°.
$CuSO_4$	⟶	$2 CuO . SO_3$ von 653—670°.
$MnSO_4$	⟶	Mn_3O_4 von 699—790°.
$ZnSO_4$	⟶	$3 ZnO . 2 SO_3$ von 702—720°.
$2 CuO . SO_3$	⟶	CuO von 702—736°.
$NiSO_4$	⟶	NiO von 702—764°.
$CoSO_4$	⟶	CoO von 720—770°.
$3 ZnO . 2 SO_3$	⟶	ZnO von 755—767°.
$CdSO_4$	⟶	$5 CdO . SO_3$ von 827—846°.
$5 CdO . SO_3$	⟶	CdO von 878—890°.
$MgSO_4$	⟶	MgO von 890—972°.
Ag_2SO_4	⟶	Ag von 917—925°.
$CaSO_4$	⟶	CaO von 1200° ab.
$BaSO_4$	⟶	BaO von 1510° ab.

Das in büschelförmig vereinten Blättchen kristallisierende blaue Kupfersulfat, $CuSO_4 . 3 CuO . 5 H_2O$, stellte Fonzes-Diacon[2]) dar, indem er Sodalösung zu einer Kupfersulfatlösung fügte, von dem grünen Hydrat, $CuSO_4 . 3 CuO . 4 H_2O$, abfiltrierte und das Filtrat an der Luft stehen ließ. Von diesem blauen Hydrat leiten sich noch andere basische Sulfate ab, wie $2 CuSO_4 . 3 CuO . 5 H_2O$ und $3 CuSO_4 . 5 CuO . 10 H_2O$, die sich bei größerem Überschuß an Kupfersulfat bilden. Ist die Sodalösung im Überschuß, so entsteht nur das malachitgrüne $CuCO_3 . CuO . 2 H_2O$.

Über die elektrolytische Oxydation von Mangansalzen berichtet M. Sem[3]). Danach beruht die Bildung von Übermangansäure auf der Hydrolyse des Heptasulfats, $Mn_2(SO_4)_7$, das seinerseits aus dem Manganosulfat über die Zwischenglieder $Mn_2(SO_4)_3$ und $Mn(SO_4)_2$ entsteht. Aus einer Mangananode konnte eine Lösung von 92 g $Mn(SO_4)_2$ in 100 ccm erhalten werden. Auch Manganiacetat und Manganinitrat ließen sich

[1]) Zentralbl. **2**, 385 (1915). — [2]) Bull. Soc. Chim. [4] **15**, 723. — [3]) Z. Elektroch. **21**, 426.

so darstellen. In Lösungen der Manganisalze sind stets auch Doppelverbindungen von zwei- und vierwertigem Mangan vorhanden, weil bei jeder Temperatur sich das Gleichgewicht $2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ einstellt.

Die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf schweflige Säure, Sulfite, Thiosulfate und Polythionate studierte A. Sander[1]). Zunächst ermittelte er die Bedingungen, unter denen Quecksilberchlorid durch schweflige Säure und ihre Salze zu Quecksilberchlorür reduziert wird; dann stellte er fest, daß Natriumbisulfit mit Quecksilberchlorid Salzsäure abspaltet nach der Gleichung: $2\,NaHSO_3 + HgCl_2 = Hg(SO_3Na)_2 + 2\,HCl$, und gründete auf diesen Vorgang eine Methode zur Bestimmung von freier schwefliger Säure neben Schwefelsäure. Man bestimmt zunächst die Gesamtsäure durch Titration, setzt dann Quecksilberchlorid hinzu und titriert abermals mit Methylorange als Indikator. Chlornatrium und andere Chloride verzögern oder verhindern diese Reaktionen des Quecksilberchlorids durch Komplexbildung.

Selensaures Natrium stellt man nach Julius Meyer[2]) und K. Heider am einfachsten dar durch Mischen von Selendioxyd mit der berechneten Menge Natriumsuperoxyd und Erwärmen im Porzellantiegel bis kräftige Reaktion eintritt. Die wässerige Lösung wird mit Kohlensäure behandelt und das Filtrat zur Kristallisation eingeengt. Reine Selensäure wird erhalten durch mehrmaliges Eindampfen von seleniger Säure mit Perhydrol. Die Lösung erstarrt über Phosphorpentoxyd zu farbloser kristalliner Selensäure.

Die oxydierende Wirksamkeit der Selensäure ist nach K. Hradecky[3]) so groß, daß metallisches Palladium in der Wärme bald als Palladoseleniat, $PdSeO_4$, gelöst wird. Auch die in Königswasser nicht löslichen Legierungen von Gold-Silber-Palladium werden von der Selensäure vollständig gelöst, aus Platin-Silberlegierungen wird nur das Silber ausgelöst, während das Platin zurückbleibt.

Unter dem Namen Coeruleum oder Bleu celeste wurde früher eine blaue Farbe in den Handel gebracht, die man aus Kobaltoxyd, Zinndioxyd und Kieselsäure darstellte. Nach J. A. Hedvall[4]) liegt ein Gemisch aus dem blauen Orthosilikat, Co_2SiO_4, und dem dunkelgrünblauen Orthostannat, Co_2SnO_4, vor. Dieses erhält man mittels Chlorkalium als Flußmittel in nicht doppelbrechenden Kristallen, die von Säuren leicht, von Alkalien kaum angegriffen werden. Kobaltmetastannat, $CoSnO_3$, aus Lösungen von Kaliummetastannat und Kobaltsalz gefällt, ist nach kurzdauerndem schwachen Glühen grünblau, zerfällt aber bei starkem Erhitzen in Orthostannat und Zinndioxyd.

---

[1]) Z. angew. Ch. 28, 9. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1154. — [3]) Monatsh. Ch. 36, 289. — [4]) Zentralbl. 2, 524 (1915).

Aus Schmelzfluß im Kryptolofen stellten N. Konstantinow[1]) und B. Seliwanow kristallisiert dar: $FeSiO_3$, Schmelzp. 1145—1160°, und bei einem Gehalt der Schmelze von mehr als 65 Proz. $CaSiO_3$ auch dieses, und zwar in Form von Pseudowollastonit, Schmelzp. 1510°. Der Hedenbergit, $FeSiO_3$, $CaSiO_3$, dürfte bei langsamer Abkühlung als sekundäres Produkt anzunehmen sein.

Der den Hauptbestandteil des Portlandzementklinkers bildende Alit ist nach E. Jänecke[2]) die Verbindung $8\,CaO.Al_2O_3.2\,SiO_2$. Als Beweis dafür, daß diese Substanz eine Verbindung ist, spricht der Nachweis, daß der Erstarrungspunkt bei dieser Zusammensetzung ein Maximum = 1385° gegenüber benachbarten Mischungen aufweist. Die Identität mit dem Alit wurde durch optischen und chemischen Vergleich nachgewiesen.

Doppeloxyde. Über Thenardsblau kommt J. A. Hedvall[3]) zu demselben Ergebnis wie frühere Forscher, nämlich zu der Formel $CoO.Al_2O_3$. Dieses Kobaltoaluminat wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, aber von 70proz. Schwefelsäure bei 210° leicht zersetzt.

Das nach dem Verfahren von Ebelmen mittels Borsäure als Flußmittel dargestellte Präparat bildet zwar gut ausgebildete Oktaeder, ist aber meist gemengt mit Tonerde. Steigert man den Kobaltgehalt einer Tonerde-Kaliumchloridschmelze und hält die Temperatur über 1100°, so entsteht grünes Kobaltaluminat, $4\,CoO.3\,Al_2O_3$, in nicht doppelbrechenden Körnern.

Mit Hilfe von geschmolzenem wasserfreien Magnesiumchlorid als Kristallisationsmittel haben K. A. Hofmann[4]) und Kurt Höschele neuerdings dargestellt: Magnesiarot, bestehend aus isomorpher Mischung von MgO und CoO, rosenrote Oktaeder und Würfel; Magnesiagrün, bestehend aus regulär oktaedrischen Mischkristallen von MgO und NiO; Magnesiahausmannit, $MnO_2\,2(Mn, Mg)O$, in braunschwarzen tetragonalen Kristallen. Während des Schmelzens wirkt das Magnesiumchlorid auch chlorierend selbst auf sehr schwach basische Oxyde, so daß diese in weitgehendem Maße als Chloride wegsublimieren bzw. destillieren. Außer den Oxyden von Co, Ni, Fe, Mn, Be, Cr, V werden verdampft ZnO, CuO, SnO_2. Natriumuranat liefert in der Magnesiumchloridschmelze glänzend schwarze Würfel von UO_2, Cersalze geben das in prachtvollen diamantähnlichen Oktaedern kristallisierende CeO_2. Ein Gemisch von Cerosulfat und Uransulfat hinterläßt das dunkelblaue Doppeloxyd $2\,CeO_2 : 1\,UO_2$ in Form von Würfelchen. Dieses gegen Säuren und Alkalien sehr beständige Urancerblau ist keine isomorphe Mischung, sondern eine

[1]) Z. Krystallografie **55**, 198. — [2]) Z. anorg. Ch. **89**, 355. — [3]) Zentralbl. **2**, 221 (1915). — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 20.

chemische Verbindung, weil auch aus wässerigen Lösungen ein gleichgefärbtes und bis auf den Wassergehalt gleich zusammengesetztes Hydrat entsteht. Fällt man nämlich die wässerige Lösung von Uranylnitrat und Ceronitrat mit überschüssiger Kalilauge, so bildet sich ein lehmfarbiger voluminöser Niederschlag, der aber nach wenigen Minuten in ein schweres tiefblaues Pulver übergeht, das der Zusammensetzung $2\,CeO_2 . 1\,UO_2 . 2\,H_2O$ entspricht. Die eigenartige, tiefblaue Farbe dieser Verbindung wie auch ihres Anhydrids ist rein konstitutiver Natur und ist bedingt durch die Anwesenheit zweier leicht auswechselbarer Oxydationsstufen im selben Molekül nach dem Schema



$$2\,CeO_2 . 1\,UO_2 \rightleftharpoons Ce_2O_3 . 1\,UO_3.$$

Auf dieses Prinzip der unter der Einwirkung des Lichtes leicht auswechselbaren Oxydationsstufen läßt sich die konstitutive Färbung anorganischer Verbindungen allgemein zurückführen, z. B. der Mennige, $PbO_2 . 2\,PbO$, des Wolfram- oder Molybdänblaues, $2\,MoO_3 . MoO_2$, $2\,WO_3 . WO_2$, des Uranschwarz, $2\,UO_3 . UO_2$, des Äthiops martialis, $Fe_2O_3 . FeO$, des Berlinerblaues, der Tinten, des Ferroferriphosphats (Eisenblau), des Schwefelsesquioxyds, S_2O_3, des N_2O_3 usw.

Peroxyde. Die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd an Oberflächen von Glas oder Kieselsäure erfährt nach G. v. Elissafow[1]) eine starke Beschleunigung durch Zusatz von Kupfersulfat oder Mangansulfat und verläuft dann als Reaktion erster Ordnung. Dabei sind die Zersetzungsgeschwindigkeiten den am Glas adsorbierten Mengen Kupfersulfat oder Mangansulfat proportional, so daß man die an der Grenzfläche adsorbierte Menge Schwermetallsalz als den wirksamen Faktor ansehen darf.

Die von J. D'Ans[2]) und A. Kneip aus Ameisensäure, Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure durch Destillation im Vakuum dargestellte Perameisensäure ist eine farblose, mit Wasser, Alkohol, Äther mischbare, in Chloroform und Benzol gut lösliche Flüssigkeit und leichter flüchtig als Ameisensäure. Der Zerfall $HCO.O_2H \longrightarrow H_2O + CO_2$ verläuft unter sehr bedeutender Wärmeentwickelung und wird namentlich durch Zinkstaub, Bleioxyd oder Mennige bis zur Explosion beschleunigt.

Ein Baryumdiperoxyhydrat, $BaO_2 . 2\,H_2O_2$, stellten E. H. Riesenfeld[3]) und W. Nottebohm dar durch Fällen einer mit Eis gekühlten Baryumsalz-Wasserstoffsuperoxydlösung mit Ammoniak. Oberhalb 30° entsteht das Monoperoxyhydrat, $BaO_2 . H_2O_2$, und bei ungefähr 100°

1) Z. Elektroch. **21**, 352. — 2) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1136. — 3) Z. anorg. Ch. **89**, 405 u. **90**, 371.

entsteht das bekannte Oktohydrat, $BaO_2 . 8 H_2O$, das auch immer dann auskristallisiert, wenn Baryumhydroxydlösung mit etwas weniger als 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd versetzt wird.

Das Strontiumdiperoxyhydrat, $SrO_2 . 2 H_2O_2$, wird aus dem Oktohydrat durch Befeuchten mit 30 proz. Perhydrol und längeres Verweilen bei —5° erhalten. Das wasserfreie Peroxyd, SrO_2, geht aus dem Hydrat bei 300° hervor.

Das Calcium gibt unter ähnlichen Bedingungen $CaO_2 . 8 H_2O$, $CaO_2 . 2 H_2O$ und $CaO_2 . 2 H_2O_2$, die beim trockenen Erhitzen zunächst in das gelbe und bei 170° in das weiße Peroxyd, CaO_2, übergehen. Dieses zerfällt oberhalb 220° nur langsam, von 273° an schneller in Oxyd und Sauerstoff, und zwar beträgt der Dissoziationsdruck bei 255° schon mehr als 190 Atm., so daß eine technische Darstellung aus CaO und O_2 vorerst ausgeschlossen erscheint.

Eine genaue Vorschrift zur Herstellung des schon früher von Baur beschriebenen Percerkaliumkarbonats, $Ce_2O_4(CO_3)_2 . 4 K_2CO_3 . 12 H_2O$, gibt C. C. Meloche[1]). Man fügt zu 175 ccm einer gesättigten Kaliumkarbonatlösung 5 ccm Perhydrol von 30 Proz. und 13 g Ceroammoniumnitrat in 15 ccm Wasser gelöst. Dann wird schnell auf 60° erwärmt, bis die intensivste Rotbraunfärbung erreicht ist. Hierauf wird unter Abkühlen auf 0° so lange Kohlensäure eingeleitet, bis die Fällung von Kaliumbikarbonat beendet ist. Aus dem Filtrat kristallisiert dann bei 5° allmählich das Doppelsalz aus.

Halogenide und Doppelhalogenide. Alexander Smith[2]) und R. H. Lombard fanden, daß Chlorammonium zwischen 280 und 330° zu 63 bis 67 Proz. dissoziiert, Bromammonium bei 320° zu 39 Proz.; Jodammonium ist bei niederen Temperaturen assoziiert. Während bei Chlorammonium die Dissoziationskonstante ständig mit der Temperatur wächst, hat sie bei Bromammon bei 320° ein Maximum und nimmt von da an wieder ab. Damit steht im Zusammenhang die Konstanz der Verdampfungswärme von Chlorammon = 33 Cal und das Sinken dieser Größe bei Bromammonium von 28,7 Cal bei 320° auf 24,1 Cal bei 388°.

P. Pfeiffer[3]) führt den Bau der Kristalle auf die Bildung von Molekularbindungen zurück. Auch einfache Salze, wie Chlornatrium, sind imstande, bei geeigneter Konzentration, also namentlich im festen Zustande, den Doppelsalzen bzw. Chlorosalzen entsprechende Aneinanderlagerungen zu geben. So hat man anzunehmen, daß im Chlornatriumkristall jedes Natriumatom symmetrisch von 6 Chloratomen und jedes Chloratom von 6 Natriumatomen umgeben und durch Haupt- bzw.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2338. — [2]) Ibid., p. 38. — [3]) Z. anorg. Ch. **92**, 376.

Nebenvalenzen gebunden ist. Dadurch kommt ohne weiteres der oktaedrisch regulär kristallisierte Bau zustande.

Halogenosäuren. Auch in diesem Berichtsjahre hat Gutbier[1]) mit seinen Schülern eine große Anzahl von Halogenosalzen dargestellt, z. B. Hexabromseleniate, $SeBr_6R_2$, wo R ein organisches Amin bedeutet. Diese Salze sind rot gefärbt und, soweit das Amin keine reduzierenden Eigenschaften besitzt, in Wasser klar und farblos löslich, anderenfalls scheidet sich rotes Selen ab.

Hexabromoosmeate, $OsBr_6R_2$, meist stark glänzende, dunkelrote Oktaeder, schwer löslich und an der Luft sehr beständig, werden durch Wasser stark hydrolysiert unter Abscheidung dunkler Niederschläge, doch lassen sie sich mittels Bromwasserstoffsäure unzersetzt wieder kristallisieren.

Die Hexachloroosmeate sind rotgelb bis rot gefärbt und verhalten sich den vorausgehenden ähnlich.

Außer den schon früher größtenteils beschriebenen Hexachlororutheniaten, $RuCl_6R_2$, hat A. Gutbier[2]) neuerdings noch zahlreiche, stets in schwarzen Kristallen auftretende Salze dieser Reihe mit organischen Aminen dargestellt. Auch wurden die dunkelroten bis schwarzen Pentachlororutheniate, $RuCl_5R_2$, in großer Zahl kristallisiert erhalten. Unter schwierig zu treffenden Bedingungen entstehen noch die braunroten Heptarutheniate, $RuCl_7R_4$.

A. Gutbier[3]) und F. Engeroff stellen die Bromoselensäure, $SeBr_6H_2$, dar aus fein verteiltem Selen unter starker Bromwasserstoffsäure durch allmählichen Zusatz von Brom. Die dunkelroten Kristalle sind in Bromwasserstoffsäure löslich, zerfallen aber mit Wasser in selenige Säure, Brom, Bromwasserstoff und rotes kolloidales Selen.

Komplexe Anionen, Heteropolysäuren. Bekanntlich leiten sich die Heteropolysäuren, wie z. B. die 12-Molybdänsäurearsensäure, $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$, von den Stammsäuren durch Austausch der Sauerstoffatome gegen andere Säureionen, z. B. gegen Mo_2O_7, ab. Liegt nun, wie hier, die höchste Hydratform der Stammsäure, $H_7[AsO_6]$, vor und sind darin alle Sauerstoffatome ersetzt, so hat man nach A. Rosenheim[4]) und Adele Traube „gesättigte Grenzreihen". Ist aber bei gleicher Stammsäure, also auch gleicher Basizität, nur ein Teil der Sauerstoffatome durch Säureionen ersetzt, wie in den 10-Molybdänsäurearseniaten, $R_7[As(Mo_2O_7)_5O]$, so sind dies „ungesättigte Grenzreihen". Entfaltet das Zentralatom der Stammsäure nicht die höchste Basizität, wie z. B. in der 3-Molybdänsäurearsensäure, $H_3[As(MoO_4)_3O]$, so liegen ungesättigte Reihen vor.

[1]) Z. anorg. Ch. **89**, 307, 313, 333. — [2]) Journ. pr. Ch. [2] **91**, 103. — [3]) Kolloidzeitschr. **15**, 193. — [4]) Z. anorg. Ch. **91**, 75.

Die letztgenannte Säure stellt man aus einer mit MoO_3 gesättigten Arsensäurelösung dar durch Eindampfen und Zugabe von starker Salpetersäure. Sie ist eine stärkere Säure als die Arsensäure und wird gegen Methylorange durch 2 Mol., gegen Phenolphtalein durch 3 Mol. Natronlauge neutralisiert.

Die tiefrote 9-Molybdänsäurearsensäure, $H_{12}[As_2(Mo_2O_7)_9 . O_2] . 22$ aqua, wird erhalten durch Fällen einer Aufschlämmung von Baryummolybdat in der berechneten Menge Arsensäure mit Schwefelsäure und Einengen des Filtrats bei 40°. Daß diese Säure mehr als neunbasisch ist, wurde durch Bestimmung des Neutralisierungspunktes mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt, auch wurden das zwölfbasische Silber- und Guanidiniumsalz kristallisiert erhalten.

Diese gelben Salze gehen in Lösung umkehrbar über in farblose Salze derselben Zusammensetzung.

Auch das rote Hydrat einer 9-Molybdänsäurephosphorsäure, $H_{12}[P_2(Mo_2O_7)_9 . O_2]$ 30 aqua, und die gelben Salze, z. B. das zwölfbasische Guanidiniumsalz werden untersucht.

Durch Hydrolyse gelangt man von hier aus zu den 17-Molybdänsäure-2-phosphaten $R_{22}[P_4(Mo_2O_7)_{17} . O_4]$, die aber in Lösung ziemlich unbeständig sind.

Die 12-Wolframborsäure ist nach A. Rosenheim[1]) und H. Schwer eine neunbasische Heteropolysäure: $H_9[B(W_2O_7)_6] + 28 H_2O$. Dargestellt werden das fünfbasische Natriumsalz und das sechsbasische Guanidiniumsalz.

An Stelle des Bors kann auch das dreiwertige Eisen treten, z. B. in dem hellgelben Ammonium-6-Wolframsäureferrit, $(NH_4)_4H_5[Fe(WO_4)_6] . 9 H_2O$ und dem analogen Kaliumsalz. Auch die Molybdänsäure bildet mit dreiwertigen Metallatomen ähnliche komplexe Säuren bzw. deren Salze, z. B. $(NH_4)_3H_6[Al(MoO_4)_6] . 7 H_2O$, $(NH_4)_3H_6[Cr(MoO_4)_6] . 7 H_2O$, $(NH_4)_3H_6[Fe(MoO_4)_6] . 7 H_2O$ und die betreffenden Kalium- oder Guanidiniumsalze.

Die Heteropolysäuren aus Wolframsäure und Vanadinsäure leiten W. Prandtl[2]) von den Vanadinaten durch Kombination mit Wolframaten ab, z. B. $Na_3V_3O_9 . 18 NaHWO_4 . 36 H_2O$ aus neutralen oder schwach sauren Lösungen; $Na_4V_6O_{17} . 6 NaHWO_4 . 32 H_2O$, $K_4V_6O_{17} . 4 K_2H_2W_3O_{11} . 18 H_2O$. Die Vanadinate selbst sind bei alkalischer Reaktion Monovanadate, Me_3VO_4 (farblos), bei neutraler Reaktion Trivanadate, $Me_3V_3O_9$ (farblos), bei schwach saurer Reaktion normale Hexavanadate, $Me_4V_6O_{17}$ (gelbrot), bei stark saurer Reaktion saure Hexavanadate (gelbrot bis braunrot).

---

[1]) Z. anorg. Ch. 89, 224. — [2]) Ibid. 92, 198.

W. Prandtl[1]) hat ferner die Selenitmolybdate eingehend untersucht und gefunden, daß die bisherigen Ansichten über die heteropolysauren Salze unzulänglich sind. Säuert man alkalische Selenit-Molybdatlösungen schwach an, so kristallisieren die 2,5-Selenitmolybdate $2 Me^{I}_2O . 2 SeO_2 . 5 MoO_3 . n H_2O$ aus. Verweilen diese, insbesondere das Ammoniumsalz, längere Zeit in der Mutterlauge, so gehen sie über in 2, 8-Selenitmolybdat, $3 Me^{I}_2O . 2 SeO_2 . 8 MoO_3 . n HO$. Aus stark angesäuerten Lösungen fallen die gelben, in Salpetersäure fast unlöslichen sauren Salze $1^1/_2—2^1/_2 Me^{I}_2O . 2 SeO_2 . 12 MoO_3 . n HO$ aus.

Über Salze komplexer Metallpyrophosphatosäuren berichteten A. Rosenheim[2]) und T. Triantaphyllides. Die Manganalkalipyrophosphate, z. B. $K[MnP_2O_7] . 5 H_2O$, entstehen beim Eintragen einer kalt bereiteten Manganichloridlösung in halbgesättigte Lösungen der quaternären Alkalipyrophosphate. Sie bilden rosa bis violett gefärbte Oktaeder und scheiden mit heißem Wasser Manganioxyd ab. Die analogen Chromipyrophosphate sind graublau gefärbt, wenig löslich und mit heißem Wasser gleichfalls hydrolysierbar. Die Ferrisalze sind komplizierter zusammengesetzt, z. B. $Na_8Fe_2(P_2O_7)_3 . 9 H_2O$. Ferner werden erhalten Wismut-, Thalli- und Vanadin-Alkalipyrophosphate.

Salze einer komplexen Nickelmolybdänsäure beschrieb G. A. Barbieri[3]), z. B. $(NH_4)_4 . H_6[Ni(MoO_4)_6] . 5 H_2O$, blaues, schwerlösliches Kristallpulver, und die daraus durch Ersatz von Ammonium gegen Kalium, Baryum, Silber, Guanidinium hervorgehenden Analogen.

Organosäuren. Wie durch Glycerin, Mannit und andere mehrwertige Alkohole wird die Säurenatur der Borsäure nach J. Böeseken[4]) auch durch 1, 2-Dioxynaphtalin, 3, 4-Dioxybenzoesäure, Gallussäure oder Dinitro-3, 5-brenzkatechin sehr verstärkt.

Vanadylsalicylate, $OV(OC_6H_4CO_2Me)_2$, stellt A. Barbieri[5]) dar aus der mit schwefliger Säure reduzierten sauren Lösung von Vanadinsäure durch Zugabe von Ammoniak und dem betreffenden Salicylat. Auffallenderweise sind diese Salze nur in Lösung grün, in festem Zustande aber gelb bis farblos. Sie können aus Wasser umkristallisiert werden und werden von schwachen Basen nicht zerlegt.

Nach G. A. Barbieri[6]) liefert die Vanadinsäure auch mit Citraten komplexe Salze, z. B. $[VO_2(C_6H_4O_6)]H_2NH_4 . H_2O$, gelbe, monokline Kristalle, deren Lösung beim Kochen unter Reduktion der Vanadinsäure grün und später blau wird; analog das Kalium- und das Ammoniumsalz. Das Trisilbersalz ist ein in Wasser unlösliches Pulver.

[1]) Z. anorg. Ch. **93**, 45. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 582. — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma **23**, II, 357. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **34**, 272. — [5]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma **23**, II, 408. — [6]) Ibid. **24**, I, 724.

Salze der gelben Chromisalicylsäure, $[Cr(C_7H_4O_3)_2]H$, beschrieb gleichfalls G. A. Barbieri[1]). In Gegenwart von Ammoniak entstehen daraus die rosenroten Salze der Disalicylatodiamminchromisäure, $[Cr(C_7H_4O_3)_2(NH_3)_2]H$.

Die Ferrisalze von ein- und mehrbasischen organischen, nicht substituierten Säuren untersuchten R. F. Weinland[2]) und Fr. Paschen. Es ergab sich, daß die Ferrisalze der Monokarbonsäuren, wie α-Naphthoesäure, Zimmtsäure, Brenzschleimsäure ebenso wie die der Benzoesäure basische Komplexe aus 3 Eisenatomen und 6 Säureresten enthalten. Dies gilt auch von den Ferrisalzen der zwei- und dreibasischen Säuren, wie der Phtalsäuren, Kampfersäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Hemimellithsäure, Akonitsäure. Einfache Salze einer Hexaaquoferribase oder einer sich davon ableitenden Acidomonoferribase sind nirgends aufzufinden. Auch einfache Ferrioxalate gibt es nicht, sondern die Oxalsäure bildet mit dem dreiwertigen Eisen komplexe Anionen. Die aus überschüssigem Eisenhydroxyd und Oxalsäure entstehende grünlichgelbe Lösung enthält die Ferrisalze: $[Fe(C_2O_4)_3]Fe'''$ und $[Fe(C_2O_4)_2]_3Fe'''$.

Innerkomplexe Salze. Das graublaue Kuprisalz der α-Amino-n-kapronsäure ist nach W. G. Lyle[3]) bei 18° erst in 100 000 Tln. Wasser löslich und eignet sich zum Nachweis von Kupfer auch noch bei Verdünnungen, in denen Ferrocyankalium versagt. Das entsprechende Kuprisalz des Leucins ist etwas leichter löslich. Um Störung durch Quecksilber- oder Zinksalz zu vermeiden, wird Chlornatrium beigefügt und schwach angesäuert.

Die von A. Gutbier[4]) vorgeschlagene Methode zur Trennung von Palladium und Zinn beruht darauf, daß aus der mittels Königswasser bereiteten und von überschüssigem Chlor befreiten Lösung durch Dimethylglyoxim das Palladium als gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $PdC_8H_{14}N_4O_4$ gefällt wird, während das Zinnchlorid in Lösung bleibt.

Aus dem o-Nitrosophenol und dem o-Nitrosoanisol stellte O. Baudisch[5]) charakteristische Salze mit Schwermetallen dar, z. B. Kupfersalz, in Äther mit tiefroter Farbe löslich, eignet sich zum Nachweis der geringsten Spuren Kupfer. Das Mangansalz bildet rotbraune, fast schwarze Kristalle mit grünem Glanz, löst sich in den meisten organischen Solventien mit tiefroter Farbe. Auch das Aluminiumsalz ist sehr tief gefärbt: fast schwarze Kriställchen.

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma **24**, I, S. 605. — [2]) Z. anorg. Ch. **92**, 81. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1471. — [4]) Z. analyt. Ch. **54**, 205. — [5]) Ber. D. Chem. **48**, 1660.

C. Hydrate, Ammine, komplexe Kationen.

Hydrate. Bekanntlich schließt man aus der bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen stattfindenden Wasserüberführung, daß die Ionen hydratisiert, d. h. mit Wassermolekülen verbunden sind. Nach Heinrich Remy[1]) beträgt die Zahl der so gebundenen Wassermoleküle auf ein Ion: H = 0, Cs = 13, Rb = 14, K = 16, NH_4 = 17, Na = 66, Li = 120, Tl = 16, Ag = 29, OH = 1, J = 15, Br = 15, Cl = 16, ClO_4 = 17, ClO_3 = 26, NO_3 = 19, CNS = 25. Dabei scheint die Wasserhülle aus einer einfachen Schicht von Wassermolekülen zu bestehen, denn die Differenz aus dem Radius des hydratisierten Ions und dem Radius des nicht hydratisierten Ions ist gleich dem Durchmesser eines Wassermoleküls.

Über die Entwässerungsprodukte des Gipses berichtet R. Grengg[2]) vielfach in Anlehnung an frühere Arbeiten anderer Forscher. Zunächst entsteht das im Stuckgips vorwiegende Halbhydrat $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$, das oberhalb 140° langsam und bei 200° vollständig in löslichen Anhydrit übergeht. Dieser lösliche Anhydrit bildet mit Wasser sofort das Halbhydrat, während der bei stärkerem Erhitzen auftretende unlösliche Anhydrit gleich dem natürlichen Anhydrit sich gegen Wasser träge verhält.

Brennt man den Gips bis zur Sinterung, so entweicht teilweise SO_3 und es entsteht der Estrichgips, der an Wasser Calciumhydroxyd abgibt, so daß lockerer, sehr feinpulveriger Anhydrit hinterbleibt, der wegen der feinen Verteilung mit Wasser allmählich sehr feine, fest zusammenhaftende Gipsmassen liefert.

In der Struktur unterscheiden sich Stuckgips und Estrichgips dadurch, daß ersterer die glänzenden Fasern des Halbhydrates aufweist, während letzterer doppelbrechende harte Körner zeigt.

Ammine. Aus den Versuchen von Walter Peters[3]) folgt, daß Methylamin entsprechend seiner verstärkten Basizität in größerer Molekülzahl sich an Metallsalze anlagert als das Ammoniak. Dagegen wird Dimethylamin trotz seiner erhöhten Basizität weniger aufgenommen als Ammoniak, und Trimethylamin ist meist nicht fähig, sich zu addieren. Vielleicht ist dieses abnorme Verhalten auf sterische Hinderung zurückzuführen.

Die Tetrammine und Hexammine der Chlorate, Bromate und Jodate von Kupfer, Nickel, Zink und Kadmium untersuchten F. Ephraim[4]) und A. Jahnsen namentlich im Hinblick auf ihre thermische Dissoziation und Explosionsfähigkeit. Bei den Ammoniakchloraten von Ni, Cu, Zn liegt der Explosionspunkt ungefähr bei der Temperatur, wo der

[1]) Z. physik. Ch. **89**, 467. — [2]) Z. anorg. Ch. **90**, 327. — [3]) Ibid. **89**, 191. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 41.

Dissoziationsdruck des Ammoniaks eine Atmosphäre erreicht. Im geschlossenen Röhrchen erfolgt die Explosion bei bedeutend höheren Temperaturen als in offenen Gefäßen, was darauf hinweist, daß nicht das Hexammin oder Tetrammin explodiert, sondern das Diammin.

Bei den Bromaten ist dieser Unterschied nicht bemerklich, und die Explosion erfolgt auch durch Schlag leichter und energischer als bei den Chloraten. Die Jodate sind gegen Schlag meist unempfindlich und explodieren beim Erhitzen nicht im offenen Gefäß sondern nur, wenn sie im Röhrchen eingeschlossen sind.

L. Tschugajew[1]) erhielt aus wasserfreiem flüssigen Ammoniak und Ammoniumplatinchlorid neben dem schon bekannten Hexamminchlorid, $[Pt.6NH_3]Cl_4$, auch ein leichter lösliches Chlorid, $[Pt.5NH_3.Cl]Cl_3$, das sich in wässeriger Lösung als dreiwertiges Ion verhält und kolloidale Lösungen von Arsentrisulfid koaguliert.

Das vierte Chloratom ist nicht ionisierbar, so daß auch Salze wie $[Pt.5NH_3Cl](NO_3)_3$ dargestellt werden können. Das entsprechende Karbonat und Sulfat sind in Wasser fast unlöslich.

E. Weitz[2]) hat gefunden, daß die unter dem Namen Knallgold bekannte Fällung ein Gemenge verschiedener Goldammine ist. Zunächst fällt aus Goldchlorid mit überschüssigem Ammoniak ein Gemenge von Sesquiamminaurioxyd, $Au_2O_3.3NH_3$, und Diamidoimidodiaurichlorid, $ClNH_2Au.NH.AuNH_2Cl$. Ist viel Salmiak zugegen, so fällt nur das Diamidogoldchlorid $(NH_2)_2AuCl$. Längere Behandlung mit Ammoniakwasser führt schließlich zu dem einheitlichen Sesquiamminaurihydroxyd, $2Au(OH)_3.3NH_3$, das beim Trocknen in Sesquiamminaurioxyd, $Au_2O_3.3NH_3$ übergeht.

Setzt man das Ammoniak zu einer Lösung von Goldchlorid in Ammonnitratlösung, so entsteht das farblose Tetramminaurinitrat $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$, dem eine größere Reihe ähnlicher Salze mit anderen Säuren entspricht.

E. C. Franklin[3]) fand im weiteren Verfolg seiner früheren Arbeiten, daß sich flüssiges Ammoniak als gutes Medium für die Herstellung von Salzen der Säureamide eignet. So entsteht das Silberacetamid, $CH_3.CO.NH.Ag$, aus Acetamid und Silberamid in flüssigem Ammoniak, desgleichen Thalloacetamid, $CH_3.CO.NH.Tl$, aus Thallonitrid und die analogen Verbindungen aus dem Amid der Benzolsulfosäure. Kupfer tritt gleichfalls aus dem Kuproimid in das letztgenannte Amid ein.

Aus Kaliumamid und den betreffenden Erdalkalisalzen in flüssigem Ammoniak wurden als schwer lösliche Niederschläge erhalten: $BaNK.2NH_3$, $Ba(NH_2)_2$, $SrNK.2NH_3$, $CaNK.2NH_3$.

[1]) Compt. rend. **160**, 840. — [2]) Liebigs Ann. Ch. **410**, 107. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2279 u. 2295.

Das Aluminiumjodid nimmt nach E. C. Franklin[1]) gasförmiges Ammoniak von 6 bis zu 20 Molen auf. Aus der Lösung von Aluminiumjodid in flüssigem Ammoniak entstehen durch Kaliumamid Amidoverbindungen, z. B. $Al(NH_2)_3 . AlJ_3 . 6NH_3$, $Al(NH_2)_3 . Al(NH_2)_2J . NH_3$, und hieraus durch Erwärmen $Al(NH_2)_3 . Al(NH)J$.

Aus Silberamid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak entstehen zwei Kaliumammonoargentate: $AgNHK . NH_3$ und $AgNH_2 . KNH_2$ gelbe Kristalle, bis zu 100° beständig; bei höherer Temperatur tritt heftiger Zerfall ein, desgleichen in Berührung mit Wasser.

Komplexe Kationen. P. Ehrlich[2]) und P. Karrer fanden, daß organisch gebundenes dreiwertiges Arsen mit Metallsalzen beständige, intensiv gefärbte komplexe Verbindungen bildet. Insbesondere neigt das Diaminodioxyarsenobenzol zur Bildung von Komplexsalzen des Typus



$\left[\begin{matrix} RAs\ldots Me \\ \| \\ RAs\ldots Me \end{matrix}\right] X_2$, z. B. orangegelbes Kupfersalz, gelbbraunes Silbersalz, gelbes Quecksilbersalz, und zwar in solchem Maße, daß auch in Gegenwart von Hydrosulfit oder Hypophosphit Goldchlorid und Kupferchlorid nicht zum Metall reduziert werden, sondern sich zuvor an die Arsenverbindung anlagern. Im Kupfersalz ist die bakterizide Wirkung gegen Trypanosomen außerordentlich gesteigert.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 847 u. 852. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1634.

Organische Chemie.

Von

Edv. Hjelt.

Die 25 Berichtsjahre, welche das Jahrbuch der Chemie jetzt umfaßt, bilden für die organische Chemie eine Periode der reichsten Entwickelung. Nicht nur das Material hat sich riesig vergrößert, auch die innere Ausgestaltung desselben ist stark gefördert worden. Der heutige Standpunkt der Stereochemie, die feineren Probleme der Strukturchemie, wie sie beim Studium der Farbstoffe, der tautomeren Körper, der ungesättigten und der aromatischen Verbindungen hervortreten, die neuere biochemische Richtung in der organischen Chemie und die schon sehr weit geführte organische Synthese liefern hierfür genügend Zeugnisse.

In der vom Berichterstatter ausgearbeiteten, vor kurzem erschienenen Geschichte der organischen Chemie[1]) sind die Fortschritte und

---

[1]) Edv. Hjelt, Geschichte der organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart. 556 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1916. Die chemische Welt wird dem Verf. für dieses schöne Werk zu wärmstem Dank verpflichtet sein. Das Bild, welches er von der Entwickelung der organischen Chemie entworfen hat, wirkt dadurch besonders lebensvoll, daß er vielfach die Meister der Wissenschaft mit ihren eigenen Worten redend einführt. Außer Stellen aus Briefen und Abhandlungen seien auch die, an den Kopf jedes Abschnittes gestellten Zitate erwähnt, z. B. das Wort Fittigs: „Nicht um neue Köper zu schaffen, sondern um die ewigen Naturgesetze zu erforschen, sind wir darauf angewiesen und gezwungen, die Zahl der vorhandenen Naturkörper zu vermehren.“ — Die zuweilen mit elementarer Heftigkeit geführten theoretischen Diskussionen sind lebhaft geschildert; und auch wo hier und da einer der Großen gegenüber den Wandlungen der Anschauungen auf dem einmal eingenommenen Standpunkte eigensinnig verharrte und dadurch sich selbst von der fortschreitenden Entwickelung ausgeschlossen hat, ist diese an sich bedauerliche, aber menschlich begreifliche Erscheinung anschaulich dargestellt. — Einen besonderen Reiz gewährt die Lektüre des Schlußkapitels, in welchem die Schulen der organischen Chemie, die zum Teil ein nationales Gepräge aufweisen, vorgeführt und in ihrer Eigenart gekennzeichnet sind. — Es werden dann noch die Gründe des machtvollen Aufschwunges wissenschaftlicher und technischer Arbeit auf organisch-chemischem Gebiete gerade in Deutschland erörtert, worauf das Werk mit einem Ausblick in die Zukunft schließt. — Besondere Anerkennung gebührt auch der Verlagshandlung, welche sich durch den Weltkrieg nicht von der Herausgabe des Werkes zurückhalten ließ. — Für eine künftige Auflage sei der Wunsch gestattet, daß, außer dem Personenregister, auch noch ein Sachregister angefügt wird. R. M.

der Entwickelungsgang unseres Wissenschaftsgebietes auch während des letztverflossenen Vierteljahrhunderts, obgleich nur summarisch, behandelt worden.

Biographisches. Wenn der Krieg seine Opfer verlangt, wird nicht danach gefragt, was für Aufgaben, welche Interessen die Männer im Glied zur Friedenszeit besitzen. Alle sind gleich. Wer vermag wohl die Verluste junger begabter Kräfte auf allen wissenschaftlichen Gebieten, auch dem unsrigen, zu zählen oder zu überblicken? Hier werden aber die Verluste, die Ernte des Todes mit anderem Maßstab als während der ruhigen Tage des Friedens gemessen. Unter den Fachkollegen, die im Kampfe gefallen sind, nennen wir Konrad Delbrück (geb. 1884), der sich durch Arbeiten auf den Gebieten der Zuckerarten, der Kautschuksynthese und der Gärung bemerkenswerte Verdienste erworben hat.

Auch abgesehen von den großen Lücken, welche der Krieg direkt gebracht, ist das Todeskreuz über manche Namen gezeichnet worden, die hervorragende, lange tätige Forscher innerhalb der organischen Chemie getragen haben. Die bekanntesten sind: Paul Ehrlich, Guido Goldschmiedt, Gustav Kraemer, Hugo Müller, Hugo Schiff, Otto Nikolaus Witt, Albert Leon Arnaud, John Ulrich Nef, Johan Frederik Eykman, Ludwig Medicus, Max Guthzeit, Raphael Meldola und Heinrich Debus.

Ehrlich (geb. 1854), Leiter des Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M., der hervorragende Forscher auf dem Gebiete der medizinischen Chemie, hat sich auch um die reine organische Chemie große Verdienste erworben, namentlich durch seine wichtigen Untersuchungen über die Arsenverbindungen der Benzolreihe.

Goldschmiedt (geb. 1850) war ein typischer Vertreter der Forschungsrichtung der Wiener Schule, welche vor allem bestrebt ist, die chemische Natur der Pflanzenstoffe aufzuklären. Besonders auf dem Gebiete der Alkaloide hat er wichtige Untersuchungen ausgeführt.

Kraemer (geb. 1842) gehörte der Schar junger Forscher an, welche sich A. W. Hofmann anschlossen, als er nach Berlin übergesiedelt war. Er widmete sich der technisch-chemischen Tätigkeit, führte aber auch wissenschaftliche Untersuchungen aus, vor allem über die Teeröle, in denen er das Vorkommen von Kumaron, Styrol, Inden, Cyklopentadien u. a. nachwies. Für die Chemie der Erdöle ist seine Untersuchung über das Wachs der Diatomaceen und dessen Umwandlung in erdölähnliche Kohlenwasserstoffe von Wichtigkeit gewesen.

Müller (geb. 1832), in den fünfziger Jahren Schüler von Liebig und Wöhler, war deutscher Abstammung, seit langer Zeit aber in

England wohnhaft. Von seinen organisch-chemischen Arbeiten älteren Datums ist die Synthese der Malonsäure aus Chloressigsäure durch Cyanessigsäure (1864) (gleichzeitig von Kolbe ausgeführt) und aus späteren Jahren seine Arbeiten über Quercit und Inosit zu erwähnen.

Im hohen Alter starb auch Schiff (geb. 1834), der schon in jungen Jahren aus Deutschland nach Italien übergesiedelt war, wo er sein Lebenswerk als Forscher und Lehrer ausführte. Seine Arbeiten bezogen sich auf verschiedene Gebiete der organischen Chemie. Er beschäftigte sich mit Glukosiden, Aminosäuren, Kondensationen zwischen Aminen und Aldehyden u. a. Bei den letztgenannten Untersuchungen gewann er die „Schiffschen Basen".

Einen schmerzlichen Verlust erlitt unsere Wissenschaft durch den unerwarteten Tod Witts (geb. 1853). Sein Name ist unauslöschlich mit der Chemie der organischen Farbstoffe verbunden. Von grundlegender Bedeutung für diese waren seine Untersuchungen über die Abhängigkeit der Farbstoffnatur von der Konstitution, sowie die Einführung der Begriffe Chromophor, Chromogen und Auxochrom. Er entdeckte das Chrysoidin, die Tropaeoline, die Azinfarbstoffe u. a.

Der bekannte französische Phytochemiker Arnaud (geb. 1853) hat wertvolle Untersuchungen über die gelben Begleiter des Chlorophylls, über Karotin, Strophantin und andere Pflanzengifte ausgeführt.

Nef (geb. 1862), Professor in Chikago, ist durch originelle organisch-chemische Arbeiten bekannt, von denen besonders die über das zweiwertige Kohlenstoffatom, über die Tautomerieerscheinungen (Nitroparaffine, Chinone) und die Dissoziationsvorgänge bei den Zuckerarten hervorzuheben sind.

Eykman (geb. 1851), Holländer, früher in Japan tätig, widmete sich dem Studium indifferenter Pflanzenstoffe (speziell aus japanischen Pflanzen) und hat sich auch durch seine kryoskopischen und refraktometrischen Arbeiten um die organische Chemie verdient gemacht.

Medicus (geb. 1847) hat in jüngeren Jahren die organische Chemie mit mehreren Untersuchungen bereichert, besonders in der Harnsäuregruppe. Er stellte die Formel für die Harnsäure auf, die durch E. Fischers Untersuchungen als die richtige erkannt wurde. Als Inhaber des Lehrstuhles für angewandte und pharmazeutische Chemie ging er später zu Forschungen auf diesem Gebiete über.

Guthzeit (geb. 1847), langjähriger Unterrichtsassistent bei J. Wislicenus, hat zusammen mit M. Conrad die Malonsäureestersynthese ausgebildet und arbeitete weiter über substituierte Acetessigester, Karboxylglutakonsäureester u. a.

Die Verdienste des, auch in den industriellen Kreisen seines Heimatlandes hochgeschätzten, englischen Forschers Meldolas (geb. 1849)

um die organische Chemie liegen hauptsächlich auf den Gebieten der Naphtalinverbindungen und der Teerfarbstoffe.

Der alte Debus (geb. 1824), während langer Zeit (1851—1888) als Lehrer der Chemie in England tätig, wirkte schon in den fünfziger Jahren als Forscher auf dem Gebiete der organischen Chemie. Er ist der Entdecker des Glyoxals und der Glyzerinsäure.

Der Altmeister der organischen Chemie, Exzellenz Adolf von Baeyer, wurde am 31. Oktober 80 Jahre alt. Zu dieser Gelegenheit hat die Zeitschrift „Die Naturwissenschaften" ihr 44. Heft als Festschrift herausgegeben mit Aufsätzen von R. Willstätter, P. Karrer, W. Dieckmann, P. Friedländer, R. Meyer, O. Dimroth, C. Harries, H. Wieland und W. Schlenk, in denen die verschiedenen Arbeitsgebiete und Richtungen in der Forschertätigkeit von Baeyers besprochen und gewürdigt werden.

Der Nobelpreis für Chemie pro 1915 ist R. Willstätter als Anerkennung der wissenschaftlichen Bedeutung seiner Chlorophylluntersuchungen zugeteilt worden.

Literatur. Der wissenschaftliche Büchermarkt hat unter den obwaltenden Verhältnissen merkbar gelitten. Auch auf unserem Gebiete ist die Herausgabe neuer Werke stark beschränkt worden. Aus natürlichen Gründen war der Berichterstatter nicht imstande, die Neuerscheinungen gebührend zu berücksichtigen.

Von Meyer-Jacobsons großem Lehrbuch der organischen Chemie[1]) ist wieder eine neue Lieferung erschienen (2. Bd. III, 1) in erster und zweiter Auflage, bearbeitet von P. Jacobson, welcher sich die Fertigstellung dieses, wegen seiner Vollständigkeit und geschichtlichen Darstellungsart überaus wichtigen Werkes zur Lebensaufgabe gemacht hat. Die Lieferung, 352 Seiten umfassend, enthält die allgemeinen Kapitel über heterocyklische Verbindungen, die spezielle Behandlung der drei- und viergliedrigen heterocyklischen Systeme, die ein- und mehrkernigen Furan-, Thiophen- und Pyrrolsysteme, sowie die Verbindungen, welche außer Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff noch ein Hetero-Atom im fünfgliedrigen Ring enthalten. — In der 12. umgearbeiteten Auflage ist A. F. Hollemans bekanntes und beliebtes „Lehrbuch der organischen Chemie"[2]) erschienen. — Von E. Abderhaldens Werke „Biochemisches Handlexikon"[3]) wurde Bd. IX (Ergänzungsband II) im Berichtsjahre herausgegeben. Die verschiedenen Kapitel behandeln die Proteinstoffe, Polypeptide, Aminosäuren, Purinsubstanzen usw. und sind von T. B. Osborne, G. Zemplén, A. Fodor u. a. ausgearbeitet worden.

[1]) Veit & Co., Leipzig. — [2]) Ibid. — [3]) Jul. Springer, Berlin.

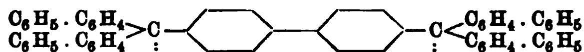
Von neu erschienenen Spezialwerken erwähnen wir folgende. Die „Anleitung zur Darstellung phytochemischer Übungspräparate" von D. H. Wester[1]) ist eine willkommene Ergänzung zu den jetzt gebräuchlichen Anleitungen zur Bereitung organischer Präparate, die sich fast ausschließlich auf künstlich darstellbare Verbindungen beziehen. Außer den allgemeinen hier in Frage kommenden Methoden werden an 58 Beispielen aus verschiedenen Gruppen die speziellen Isolierungsverfahren beschrieben. — Ein größeres monographisches Werk „Die organischen Geschmackstoffe" ist von G. Cohn[2]) herausgegeben. Derselbe hat auch in einer speziellen Schrift das Thema „Geschmack und Konstitution bei organischen Verbindungen"[3]) behandelt, eine Frage, die bis jetzt wenig Beachtung gefunden hat. — Nach der zweiten englischen Auflage ist das Buch von R. H. A. Pimmer „Chemische Konstitution der Eiweißkörper" von J. Matula[4]) ins Deutsche übertragen worden. In dem ersten Teil des Werkes wird die Konstitution der Eiweißmoleküle und ihre Bausteine besprochen, in der zweiten die Konstitution dieser Bausteine, ihre Entdeckung und Synthese. — Die Schrift „Die Hydrolyse der Zellulose und des Holzes" von E. Hägglund[5]) ist eine willkommene Zusammenstellung der Untersuchungen und Ergebnisse auf diesem aktuell gewordenen Gebiete.

Allgemeines über organogene Elemente.

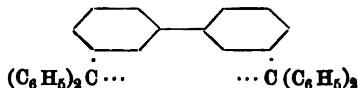
Das Gebiet der freien organischen Radikale ist wieder durch neue Untersuchungen von Schlenk, Wieland u. a. bereichert worden.

Ein vereinfachtes Verfahren zur Darstellung des Triphenylmethyls aus Triphenylchlormethan hat H. Wieland[6]) mitgeteilt.

Über einige Bis-triarylmethyle berichten W. Schlenk und M. Brauns[7]). Sie haben den irrtümlich als isomer mit Tribiphenylmethyl von Schmidlin beschriebenen blauen Körper näher untersucht. Er ist als p, p'-Biphenylenbis[dibiphenylmethyl],



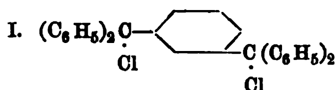
also als freies Radikal und nicht als eine chinoide Verbindung anzusehen. Weiter konnten sie m, m'-Biphenylenbis[diphenylmethyl],

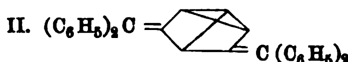


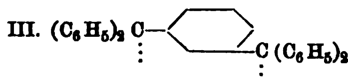
[1]) Jul. Springer, Berlin. — [2]) Franz Siemenroth, Berlin. — [3]) Ahrens' Samml. techn.-chem. Vorträge **22**, Heft 1—2. Ferd. Enke, Stuttgart. — [4]) Steinkopff, Dresden u. Leipzig. — [5]) Ahrens' Samml. techn.-chem. Vortr. **22**, Heft 11. — [6]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1096. — [7]) Ibid., S. 716.

nicht aber die o, o'-Verbindung gewinnen. Sie ist isomer mit der entsprechenden p-Verbindung von Tschitschibabin[1]), zeigt aber beträchtliche Unterschiede von dieser. In festem Zustande ist nämlich die m-Verbindung farblos und ihre Lösung zeigt nur eine orangerote Farbe (die p-Verbindung ist violett) und enthält den Kohlenwasserstoff zum großen Teil in dimolekularem Zustande. Die dimere Verbindung (die freien Affinitäten sättigen sich nicht intramolekular) enthält offenbar einen Kohlenstoffzwölfring.

Wie früher berichtet wurde[2]) hat O. Stark aus Tetraphenyl-m-xylylendichlorid (I) durch Entziehung des Halogens durch Metall einen gelb gefärbten Kohlenwasserstoff gewonnen, den er als chinoides Tetraphenyl-m-xylylen (II) anspricht. W. Schlenk und M. Brauns[3]) haben dieses interessante Thema weiter bearbeitet und gefunden, daß der Kohlenwasserstoff nicht metachinoid ist, sondern zwei Atome dreiwertigen Kohlenstoff im Molekül enthält (III).







Der Annahme der Existenz von metachinoiden Verbindungen ist durch diese Ergebnisse der Boden entzogen.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß, nach einer Mitteilung von E. Bamberger[4]), schon vor Jahren gemachte Versuche, die Diazooxyde, denen man eine chinoide Struktur (Chinondiazide) zuschreibt, in der m-Reihe zu gewinnen, negativ ausfielen.

Um neues Material zur Beurteilung der Frage von der Konstitution der gefärbten Triarylkarbinolsalze zu gewinnen, haben W. Schlenk und R. Ochs[5]) das Tri-α-thienylkarbinol darzustellen versucht. Sie erhielten zwar nicht das Karbinol selbst rein, wohl aber dessen Perchlorat. Ein Vergleich dieses Salzes mit dem Triphenylmethylperchlorat ergab eine vollkommene Analogie. Man ist deshalb berechtigt anzunehmen, daß sie gleichartig konstituiert sind. Da nun das Trithienylmethylchlorat nicht chinoid konstituiert sein kann, so ergibt sich, daß auch die sogenannten Chinokarboniumverbindungen nicht die ihnen vielfach zugeschriebene chinoide Konstitution besitzen, sondern einfache Karboniumverbindungen sind. Die Tatsache, daß in diesen Salzen die Säurereste ionogen an den Kohlenstoff geknüpft sind, genügt voll-

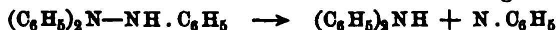
[1]) Ber. D. Chem. Ges. **40**, 1818. — [2]) Dieses Jahrb. XXIII, S. 220 (1913). — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 661. — [4]) Ibid., S. 1354. — [5]) Ibid., S. 676.

kommen, die ungewöhnlichen Eigenschaften derselben zu erklären und die besondere Annahme einer chinoiden Konstitution überflüssig zu machen.

L. H. Cone[1]) hat weitere Belege für die Analogie zwischen den Salzen von Diphenylakridol und denen von Triphenylkarbinol gebracht. Mit metallischem Silber gibt auch das Diphenylakridylchlorid ein freies Radikal, welches mit Sauerstoff ein Peroxyd liefert.

H. Wieland[2]) hat wieder neue, interessante Beiträge zur Kenntnis des zweiwertigen Stickstoffs geliefert. Nach den bisherigen Erfahrungen wirken negative Radikale (NO_2, C_6H_5) als Substituenten im Benzolkern der Dissoziation der Hydrazine am Stickstoff entgegen, während Methyl und Methoxyl die Dissoziation begünstigen. Es ist Wieland gelungen, ein durch basische Gruppen substituiertes Tetraphenylhydrazin zu gewinnen, nämlich Tetra-[p-dimethylamino]-tetraphenylhydrazin, $[(H_3C)_2N.C_6H_4]_2N{-}N[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Wie zu erwarten war, besitzt diese Verbindung einen hohen Dissoziationsgrad. Die in festem Zustande farblose Substanz geht mit intensiv gelber Farbe in Lösung, wie in Äther, Aceton, Benzol. In Benzol ist das Hydrazin zu 10 Proz., in Nitrobenzol zu 21 Proz. in die freien Radikale des Bi[dimethylamino]diphenylstickstoffs, $[(H_3C)_2N.C_6H_4]_2N$, gespalten. Es liegen also Dissoziationsverhältnisse vor, die dem Grade nach die beim Hexaphenyläthan (Triphenylmethyl) um das Drei- bis Sechsfache übertreffen. Dieser Diarylstickstoff verbindet sich äußerst leicht mit Stickoxyd und mit Triphenylmethyl. Seine Selbstzersetzung, sowie sonstiges chemisches Verhalten wurde eingehend untersucht. Es ist hier nur zu erwähnen, daß das Hydrazin seiner basischen Natur wegen mit Säuren beständige Salze bildet, in denen der Zusammenhalt der Hydrazin-Stickstoffatome auf einmal ein sehr fester geworden ist. Von einer Dissoziation, wie beim freien Hydrazin, ist keine Rede mehr.

Bisher war die Dissoziationserscheinung nur bei ditertiären Hydrazinen beobachtet worden. Wie H. Wieland und A. Reverdy[3]) gefunden haben, findet eine solche auch bei Triphenylhydrazin statt, und zwar wurde eine Xylollösung angewandt. Wird die Lösung aufgearbeitet, so findet man als Hauptprodukte Diphenylamin und Azobenzol. Die Dissoziation findet also nach der Gleichung

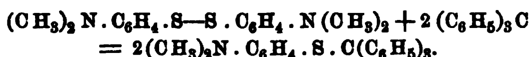


$$(C_6H_5)_2N{-}NH.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2NH + N.C_6H_5$$

statt, d. h. es tritt ein Radikal mit einwertigem Stickstoff als Zwischenprodukt auf. Seine momentane Polymerisation ergibt das Azobenzol. Eine weitere Stütze findet diese Auslegung des Reaktionsverlaufes in der Bildung des Chinonanildiphenylhydrazons, $C_6H_5.N:C_6H_4:N.N(C_6H_5)_2$, als weiteres Produkt der spontanen Zersetzung des Triphenylhydrazins.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2101. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1078. — [3]) Ibid., S. 1112.

In einer Abhandlung „Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels" hat H. Lecher[1]) klarzulegen versucht, inwieweit die formelle Analogie zwischen den Disulfiden und den Hexaaryläthanen: ArS.SAr und $Ar_3C.CAr_3$, tatsächlich begründet ist. Zur Untersuchung kamen zunächst das Phenyldisulfid, $C_6H_5.S.S.C_6H_5$, und 1, 1'-Bisdimethylaminodiphenyl-4, 4'-disulfid, $(CH_3)_2N.C_6H_4.S.S.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Sie sind an sich farblos, lösen sich aber in indifferenten Lösungsmitteln mit gelber Farbe. Auch die Schmelze ist gelb. Aus derselben kristallisiert wieder farbloses Disulfid aus. Für die Lösungen gilt das Beersche Gesetz, woraus folgt, daß die Annahme eines Dissoziationsgleichgewichts nicht zulässig ist. Der Farbwechsel dürfte sich also ohne Veränderung der Atomfolge und Molekulargröße vollziehen und das allmähliche Stärkerwerden der Farbe beim Erwärmen auf einer allmählichen Verschiebung der Valenzverteilung, einer Auflockerung der Schwefel-Schwefelbindung, beruhen. Wie die Versuche zeigen, wird tatsächlich diese Bindung in der Wärme leicht gespalten. So werden die genannten Disulfide in Xylollösung beim Kochen mit Natrium glatt in Natriummerkaptid umgewandelt und ebenso von Triphenylmethyl (Hexaphenyläthan) gespalten, wobei die Reaktion nach folgender Gleichung stattfindet



$$(CH_3)_2N.C_6H_4.S{-}S.C_6H_4.N(CH_3)_2 + 2(C_6H_5)_3C$$
$$= 2(CH_3)_2N.C_6H_4.S.C(C_6H_5)_3.$$

Weiter hat Lecher noch beobachtet, daß die Aryltriphenylmethylsulfide sich in der Hitze unter Bildung von Triphenylmethyl dissoziieren, wobei die farblosen Lösungen (z. B. in Naphtalin) sich gelb färben, z. B. $C_6H_5.S.C(C_6H_5)_3 = (C_6H_5.S) + C(C_6H_5)_3$.

Über das Schicksal des Radikals $C_6H_5.S$ läßt sich vorläufig nichts sagen. Zu ähnlichen Ergebnissen in bezug auf Farbvertiefung beim Erwärmen ist Lecher[2]) bei Thiophenolquecksilber, $(C_6H_5S)_2Hg$, gekommen.

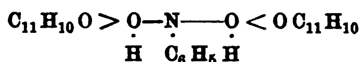
Bezüglich der Frage nach dem intermediären Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen macht H. Wieland[3]) geltend, daß nunmehr der Radikalbegriff auf freie, ungesättigte Komplexe von atomartigem Charakter und von abnormaler Valenzzahl zu beschränken ist. Solche lassen sich nur in besonders begünstigten Fällen isolieren bzw. nachweisen. Er warnt davor, daß man von vornherein, ohne scharfe Beweise, intermediär auftretende Radikale annimmt, wo die Formulierung einer Reaktion darauf hinzuweisen scheint, wie z. B. bei der Wurtzschen Synthese, der Bildung von Biphenyl durch pyrogene Zersetzung des Benzols usw. Bei der Zersetzung des Hydrazobenzols beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin haben Stieglitz und

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 524. — [2]) Ibid., S. 1425. — [3]) Ibid., S. 1098.

Curme die Bildung des freien Radikals $C_6H_5.N$, das durch Polymerisation in Azobenzol übergeht, angenommen. Wenn diese Annahme richtig ist, müßten aus einem nicht symmetrischen Hydrazin einerseits zwei Aniline, $R.NH_2$ und $R_1.NH_2$, wahrscheinlich nicht in äquivalenten Mengen, anderseits ein Gemisch aus drei Azokörpern, $R.N:N.R$, $R.N:N.R_1$, und $R_1.N:N.R_1$, entstehen. Versuche von Wieland mit p-Methylhydrazobenzol und p-Methoxy-p-methylhydrazobenzol haben ergeben, daß die beiden Amine in gleicher Menge gebildet werden und daß die erhaltenen Azokörper einheitlich sind. Dadurch ist der Beweis geliefert, daß die Reaktion ohne intermediäre Bildung freier Radikale verläuft. Sie ist so zu deuten, daß ein Molekül Hydrazobenzol Wasserstoff abspaltet und daß dieser atomare und daher aktive Wasserstoff ein zweites Molekül in zwei Moleküle Anilin zerlegt.

Betreffend der höheren Valenzbetätigung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen hat W. Tschelinzew[1]) ergänzende Mitteilungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs in Äthern (Äther, Anisol, Phenetol und α- und β-Naphtylmethyläther) gemacht, während Tschelinzew und N. Koslow[2]) die Verbindungen der Schwefelsäure mit Äthern, speziell in thermischer Hinsicht, untersucht haben. Aus Dissoziationsbestimmungen zieht H. N. K. Rördam[3]) den Schluß, daß das Dimethylpyronhydrochlorid ein wirkliches Salz ist.

In einer Abhandlung „Über die Restaffinitäten in Benzopyronen" teilen H. Simonis und A. Elias[4]) die ersten Resultate einer Untersuchung über die Additionsverbindungen des 2, 3-Dimethylchromons mit. Aus den Versuchen geht hervor, daß diese Verbindung nicht nur mit Halogenwasserstoffsäuren, sondern auch mit anderen Säuren, ferner mit einer ganzen Reihe neutraler Metallsalze und schließlich sogar mit Basen, wie Anilin, zusammengesetzte Verbindungen zu liefern imstande ist. Die Anilinverbindung enthält 2 Mol. Chromon auf 1 Mol. Anilin und entspricht wahrscheinlich dem Formelbild:



Der Einfluß der Konstitution auf die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs wird von B. N. Ghosh[5]) besprochen. Die Fähigkeit des Sauerstoffatoms, in einem Ring sich mit Säuren zu verbinden, wird durch ungesättigte Gruppen verstärkt.

Über die Phenazthioniumsalze liegt eine Mitteilung von F. Kehrmann und L. Diserens[6]) vor. Sie haben die diesbezüg-

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 889. — [2]) Ibid., S. 708. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc **37**, 557. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1499. — [5]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1588. — [6]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 318.

lichen widersprechenden Angaben beseitigt. Perbromide, Perchlorate, Pikrate usw. des Phenazthioniums kommen sowohl als holochinoide, wie als halbchinoide Verbindungen vor.

Isomerie.

In diesem Abschnitt sind nur einige auf Isomerie sich beziehende Mitteilungen zu berücksichtigen, die den Kapiteln über Stereoisomerie oder Tautomerie nicht angehören. Die Chromoisomerieerscheinungen nehmen hier den Hauptplatz ein.

Untersuchungen von B. Tollens[1]) über die Molekulargewichte der beiden, verschiedenen Schmelzpunkt zeigenden Formen der Monochloressigsäure und α, β-Dibrompropionsäure ergaben, daß, wie auch Tanatar fand, sowohl den stabilen als den labilen Modifikationen die einfachen Molekularformeln zukommen.

Die drei theoretisch möglichen Äthyl-sek.-butylhydroxylamine:



sind von L. W. Jones und Leonora Neuffer[2]) dargestellt und miteinander verglichen worden.

W. Schlenk und Th. Weichselfelder[3]), welche durch starkes Abkühlen molekularer Mengen von Hydrazin und Methylalkohol das Hydrazinmethylalkoholat kristallisiert erhalten haben, machen auf die Isomerie desselben mit dem Hydrat des Methylhydrazins aufmerksam:



Methylhydrazinhydrat Hydrazinmethylalkoholat

Die isomeren Naphtolsulfide, β-Naphtolsulfid und i-Naphtolsulfid, welches letztere bei der Reduktion des aus β-Naphtolsulfid durch Oxydation gewonnenen chinonähnlichen Produktes entsteht[4]), sind von O. Hinsberg[5]) weiter untersucht worden, speziell mit Hinsicht ihrer Derivate. Die Umwandlung des i-Sulfids in β-Naphtolsulfid durch Natronlauge wird schon durch kleine Mengen Natriumsulfid verhindert.

Bei den Indenderivaten hat Thiele eine ständige Oszillation der doppelten Bindung im Indenring angenommen:

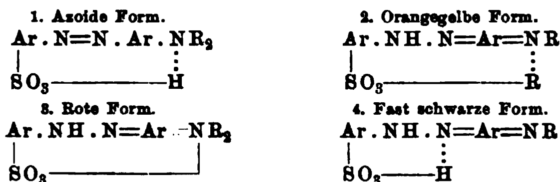


[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 489. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2202. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 672. — [4]) Journ. pr. Ch. [2] **90**, 345. — [5]) Ibid. [2] **91**, 307.

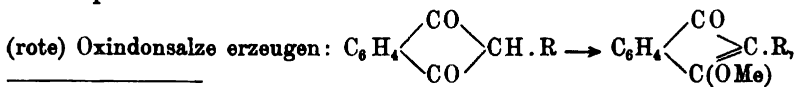
Ch. Courtot[1]) behauptet, daß die beiden Formen eine individuelle Existenz besitzen und daß jene bei Einwirkung von Alkalien in diese übergeht.

Th. M. Lowry und V. Steele[2]) machen einige Betrachtungen über die von ihnen studierte Isomerie zwischen α- und α'-Chlorkampfer.

Über chromoisomere Farbstoffe hat A. Hantzsch wiederum neue Arbeiten veröffentlicht. Bezüglich der gelben und roten Helianthinlösungen hat er[3]) den Nachweis gebracht, daß unter Umständen beide Formen als gesonderte Isomere im festen Zustande isoliert werden können. Das gelbe Helianthin ist freilich nur bei Anwesenheit von etwas Natriumsalz (Methylorange) zu erhalten, wohl weil letzteres die Isomerisation der gelben alkali- uud alkoholstabilen Form in die säurestabile rote Form verhindert. Doch wurden von einigen Homologen die orangegelben und roten Chromoisomeren in reinem Zustande gewonnen — und außerdem, aber nur von Monoalkylhelianthinen, $HO_3S.Ar.N:N.Ar.NHR$, sogar fast schwarze Formen isoliert, die den von Hantzsch bereits früher isolierten graphitähnlichen Aminoazosalzen entsprechen. Endlich ist das Helianthin aus Dimethyl-o-toluidin, trotz seiner äußeren Ähnlichkeit mit den übrigen Helianthinen, gar kein Indikator und dementsprechend von letzteren auch optisch völlig verschieden. Es absorbiert nicht, wie diese, chinoid, sondern, ähnlich den Salzen $Ar.N:N.Ar.N(CH_3)_3X$, azoid und ist deshalb nach dem Azotypus (1.) konstituiert. Danach bestehen nicht weniger als vier verschiedene Formen von Helianthinen, eine azoide und drei valenzisomere chinoide Formen:



Bei den Salzen des Succinylobernsteinsäureesters und des Dioxyterephtalsäureesters und überhaupt bei den Salzen gewisser acetessigesterähnlicher Verbindungen hat Hantzsch[4]) auch Chromoisomerie nachgewiesen und diese auf Strukturisomerie zurückgeführt. Während symmetrische Verbindungen von der Formel $R.CO.CH_2.COR$ nur eine einzige Reihe von Enolsalzen, $R.C(OMe):CH.CO.R$, bilden können und dementsprechend z. B. die farblosen Indandione stets nur monochrome (rote) Oxindonsalze erzeugen:

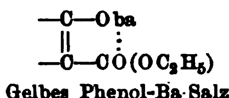


[1]) Compt. rend. **160**, 523. — [2]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1382. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 167. — [4]) Ibid., S. 785.

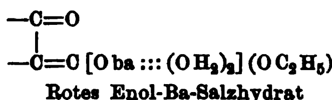
leiten sich von asymmetrischen Verbindungen $R.CO.CH_2.CO.R_1$ zwei strukturverschiedene Enole bzw. Enolsalze ab: $R.C(OMe):CH.CO.R_1$ und $R.CO.CH:C(OMe).R_1$. Dementsprechend bestehen auch diese Salze, wenn wenigstens eine Reihe derselben im sichtbaren Spektralgebiet absorbiert, in zwei Chromoisomeren, die den obigen Strukturisomeren entsprechen, nur daß letztere noch zu den „Restaffinitätsformeln" erweitert werden:



So liefern Succinylobernsteinsäureester und Dioxyterephtalsäureester gelbe und rote chromoisomere Salze: benzoide oder Phenolsalze und chinoide oder Enolsalze. Ferner werden auch, da eigentliche Isomerie häufig nicht auftritt, indirekte Nachweise der Chromoisomerie von Alkali- und Erdalkalisalzen geliefert. So gehören z. B. diese Salze auch dann zwei verschiedenen isomeren Reihen an, wenn einige derselben gelb, und die übrigen rot sind, oder wenn die Hydrate eine andere Farbe besitzen als die Alkoholate oder die wasserfreien Salze, z. B.:



Gelbes Phenol-Ba-Salz



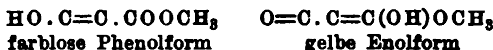
Rotes Enol-Ba-Salzhydrat

Auch gewisse verschiedenfarbige Salze von Phenolaldehyden, die sich voneinander ganz ähnlich unterscheiden, gehören nach Hantzsch[1]) zu den isomeren Phenol-Enolsalzen im Sinne der einfachsten Formeln $Ar\lessdot{}^{O.Me(OH_2)_n}_{CHO}$ und $Ar\lessdot{}^{O}_{CH[OMe(OH_2)_n]}$, was von H. Pauly[2]) zwar bestritten, von Hantzsch[3]) aber aufrecht erhalten wird.

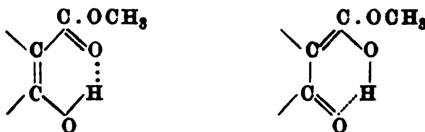
Auch die am längsten bekannten „Desmotropien", nämlich die farblosen und gelben Modifikationen der freien p-Dioxyterephtalsäuren und ihrer Ester, sind nach Hantzsch[4]) als den oben besprochenen chromoisomeren Salzen ganz analoge Isomerien der entsprechenden freien Säuren, also zwischen freien Phenolen und freien Enolen, erwiesen worden — namentlich durch Untersuchung des in der farblosen und gelben Form annähernd gleich stabilen Dichlordioxyterephtalsäuremethylesters, $C_6Cl_2(OH)_2(COOCH_3)_2$. Diese zwei Modifikationen sind tatsächlich echte Isomere und bilden in Lösung ähnlich den Keto-Enol-Isomeren Gleichgewichte, die in erster Linie durch die Natur der Lösungsmittel bestimmt, aber auch durch Veränderung der Temperatur verändert werden. Die farbigen Lösungen in Wasser und in

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 43, 815. — [2]) Ibid., S. 934, 2010. — [3]) Ibid., S. 1332. — [4]) Ibid., S. 797.

Methylalkohol sind sicher die der Phenolform, $C_6Cl_2(OH)_2(COOH_3)_2$, die gelben Chloroformlösungen können daher, da sie gleichfalls salzbildend, also sauer sind, keine Ketoformen, sondern nur die isomeren Oxy-Enolformen enthalten, womit für die beiden festen Isomeren die folgenden Gruppierungen



festgelegt sind, die aber auch hier wegen der optischen Ähnlichkeit beider Formen zu den „konjugierten" Restaffinitätsformeln zu erweitern sind:



die sich wesentlich nur durch verschiedene Lage der Doppelbindungen (Allodesmie) unterscheiden. Da auch die zwei Formen der freien Dichlordioxyterephtalsäure sich ganz ähnlich verhalten und die chlorfreie Dioxyterephtalsäure sogar nur in der gelben Form stabil ist und in allen Lösungen nur in dieser existiert, so sind diese gelben Säuren die ersten Repräsentanten der den echten Karbonsäuren, mit der Gruppe >CH.COOH, isomeren „Pseudokarbonsäuren" mit der Gruppe >C=C(OH)$_2$, die wohl aber nur unter Mitwirkung eines benachbarten Karbonyls, also in der „konjugierten" Form —C.C=C.OH beständig sind.



Der Farbendimorphismus bei Nitrostilbenderivaten (Nitromethoxy-, Nitromethoxycyanstilbenverbindungen u. a.) ist eingehender von P. Pfeiffer[1]) untersucht worden. Diese treten alle in einer gelben und einer orangefarbenen Form auf. Gegen Lösungsmittel verhalten sie sich gleich, die Farbe der Lösung ist aber bei verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Essigsäure, Trichloressigsäure) verschieden. Dieser Farbwechsel scheint für die ungesättigten aromatischen Nitrokörper überhaupt charakteristisch zu sein. Auf die interessanten Erklärungen Pfeiffers von diesen Tatsachen können wir nicht näher eingehen. Er betrachtet die Farbvertiefungen hier als den Halochromieerscheinungen analog. In den Lösungen nimmt er durch die Nebenvalenzen bedingte Molekularadditionen (mit den Molekülen des Lösungsmittels) an und auch in den festen kristallisierten Verbindungen können die einheitlichen Moleküle wegen ihrer verschiedenartigen Funktionen koordinativ miteinander verbunden sein.

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1777.

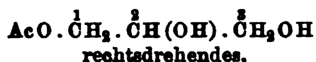
Stereoisomerie.

I. Typus des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

Die wichtigen für die Chemie und Physiologie vielversprechenden Arbeiten E. Abderhaldens und E. Eichwalds[1]) über optisch-aktive Fette sind weitergeführt worden. Es wurden die vier optisch-aktiven Butyrine gewonnen, zwei Mono- und zwei Dibutyrine. Als Ausgangsmaterial diente das d-Epibromhydrin, welches einerseits in d-, andererseits in l-Epihydrinalkohol übergeführt werden konnte. Die Gewinnung der Dibutyrine wurde von den Aminoglyzerinen vermittelt. Die Monobutyrine bilden sich durch direkte Addition der Buttersäure an den Epihydrinalkoholen. Je nachdem man in Epihydrinalkohol, $\overset{1}{C}H_2.\overset{2}{C}H.\overset{3}{C}H_2OH$,



in 1- oder 3-Stellung den Säurerest einführt, erhält man die rechts- oder linksdrehende Verbindung:



$AcO.\overset{1}{C}H_2.\overset{2}{C}H(OH).\overset{3}{C}H_2OH$ rechtsdrehendes,



$HO.\overset{1}{C}H_2.\overset{2}{C}H(OH).\overset{3}{C}H_2OAc$ linksdrehendes Monoglycerid

Die Untersuchung enthält wichtige Beobachtungen über Reaktionen, die die Umwandlung optischer Antipoden ineinander bewirken. Die Leichtigkeit der Bildung von Verbindungen der Links- und Rechtsreihe erklärt vielleicht, weshalb in der Natur bisher keine optisch-aktiven Fette aufgefunden worden sind. Wahrscheinlich sind aber auch die fettspaltenden Fermente nicht spezifisch gegen eine der möglichen Konfigurationen eingestellt.

Es sind zwei isomere inaktive Phenylglycerinsäuren bekannt; die eine (Schmelzp. 141°) ist bei der Oxydation der gewöhnlichen Zimtsäure, die andere (Schmelzp. 121°) bei der Oxydation der Allozimtsäure gewonnen worden. Die letztgenannte ist von Plöchl und Mayer[2]) als die der Traubensäure entsprechende Säure ausgesprochen worden, während sie die bei 141° schmelzende Säure als die Mesosäure betrachten. Es ist, nach vielen vergeblichen Versuchen, C. N. Riiber[3]) gelungen, diese Säure, und zwar mit Morphin in reinem Aceton, in den optisch-aktiven Komponenten zu spalten und klarzulegen, daß sie der Traubensäure und die bei 121° schmelzende Säure der Mesoweinsäure entspricht.

Wie A. Westerlund[4]) gefunden hat, läßt sich die inaktive Jodbernsteinsäure leicht gewinnen, wenn die inaktive Brombernsteinsäure mit Jodnatrium in Acetonlösung behandelt wird. Die Versuche, auch die l-Jodbernsteinsäure, welche B. Holmberg aus Jodkalium und Äpfel-

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1847. — [2]) Ibid. 30, 1608. — [3]) Ibid. 48, 823. — [4]) Ibid., S. 1179.

laktonsäure erhielt, in gleicher Weise zu gewinnen, schlugen fehl, wegen der leichten Racemisierbarkeit der aktiven Formen dieser Säure.

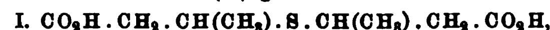
Die Konfiguration der stereoisomeren Diphenylbernsteinsäuren ist von H. Wren und Ch. J. Still[1]) klargestellt worden. Es gelang ihnen, die niedriger schmelzende α-Säure mittels Brucin zu spalten; sie ist demnach die d, l-Säure, während die höher schmelzende β-Säure die Mesoform ist.

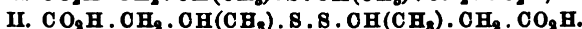
Durch Einwirkung von fein verteiltem Silber auf α-Brom- und α-Jodpalmitinsäure stellte D. B. Jones[2]) die Ditetradecylbernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_{13}.CH.COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3(CH_2)_{13}.CH.COOH \end{array}$$

, dar, und zwar wurden die beiden stereoisomeren Formen erhalten (Schmelzp. 135 und 95°).

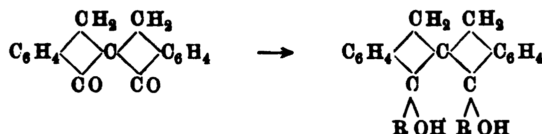
Durch Behandlung der β-Chlorbuttersäure mit Natriumsulfid und durch Luftoxydation der β-Merkaptobuttersäure haben J. M. Lovén und Hj. Johansson[3]) die β-Sulfiddibuttersäure (I) bzw. die β-Disulfiddibuttersäure (II) gewonnen:





Beide wurden in den zwei voraussehbaren stereoisomeren Formen erhalten. Spaltungsversuche waren vorläufig ohne Erfolg.

Nach früheren Darlegungen von H. Leuchs sollte die Einwirkung von Halogenmagnesiumalkylen oder -arylen auf Bishydrindon-β, β-spiran,



Verbindungen geben, die in drei stereoisomeren Formen auftreten. Wie Leuchs und L. Lock[4]) fanden, vollzieht sich die Umsetzung leicht, aber es entsteht in den untersuchten Fällen ein ganz einheitliches Produkt. Daß hier also nur eine Form auftritt, erklären die Verff. in näher erläuterter Weise durch den Einfluß räumlicher Verhältnisse.

Über die Spiroverbindungen vom Cyklohexan haben R. M. Beesley, Ch. K. Ingold und J. F. Thorpe[5]) eine Untersuchung veröffentlicht, die auch in stereochemischer Hinsicht (Bildung und Beständigkeit des Ringes) Berücksichtigung verdient.

Im Zusammenhang mit ihren Untersuchungen über das Berberin haben M. Freund und K. Fleischer[6]) stereochemische Betrachtungen über die Tetrahydroberberine gemacht.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 444. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 586. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1254; s. auch H. Scheibler, ibid., S. 1443. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1432. — [5]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1080. — [6]) Ann. Chem. **409**, 209.

Von neuen Spaltungen racemischer Verbindungen sind noch folgende zu berücksichtigen.

Wie A. Mc. Kenzie[1]) beobachtete, scheidet sich aus einer Lösung von traubensaurem Kalium bei Zusatz von l-Äpfelsäure ein kristallisiertes Gemisch von saurem traubensauren und saurem d-weinsauren Kalium aus.

Aus der inaktiven β-Chlorbuttersäure erhielten H. Scheibler und J. Magasanik[2]) mittels Chinin die aktiven Formen.

Die Spaltung der Askaridinsäure (1,4-Cineolsäure) über das Cinchonidinsalz ist von E. K. Nelson[3]), die der trans-Cyklopentan-1,2-dikarbonsäure mittels Brucin von L. J. Goldsworthy und W. H. Perkin jun.[4]) und die des d, l-p-Toluolsulfoalanins mittels Brucin oder Strychnin von Ch. S. Gibson und J. L. Simonsen[5]) durchgeführt worden. Im letztgenannten Falle enthält das kristallisierende Brucinsalz die l-Säure, das Strychninsalz die d-Säure.

Das Dekahydrochinolin wurde von L. Mascarelli und F. Nigrisoli[6]) und das Naphto-d, l-tetrahydro-β-chinaldin von Ch. S. Gibson und J. L. Simonsen[7]) mittels Bromkampfersulfonsäure in die beiden optischen Antipoden zerlegt.

Die Linaloolpräparate sind nicht einheitlich, sondern Gemische von racemischem Linalool mit d- und l-Linalool. Optisch-reine Präparate erhielten V. Paolini und Laura Divizia[8]) durch Überführung des Linalools in Phtalsäureester und Spaltung der Ester mittels Strychnin.

Das β-Nataloin und β-Homonataloin lassen sich, wie E. Lèger[9]) fand, durch wiederholtes Umkristallisieren, wenn auch nicht vollständig, in die d- und l-Verbindungen spalten.

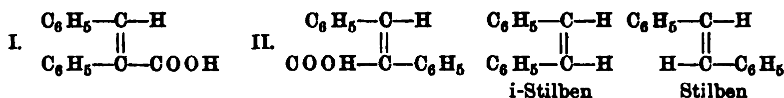
II. Typus der Äthylenbindung.

Die Untersuchungen über Reaktionsunterschiede stereoisomerer Äthylenhalogenide[10]) sind von P. Pfeiffer[11]) fortgesetzt worden. Es hat sich gezeigt, daß die früher beobachteten scharfen Reaktionsunterschiede zwischen stereoisomeren Äthylenbromiden gegenüber Pyridin nur in der Stilbenreihe auftreten. Bei den Krotonsäuredibromiden und Dibrombernsteinsäuren zeigen die beiden Formen normale Bromwasserstoffabspaltung. Den Übergang zwischen diesen Verbindungsreihen vermitteln, der Konstitution wie den Reaktionen nach, die Zimtsäuredibromide und die Zimtsäureesterdibromide.

---

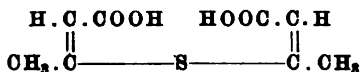
[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 440. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1814. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2521. — [4]) Journ. Chem. Soc. **105**, 2630. — [5]) Ibid. **107**, 798. — [6]) Atti R. Accad. dei Lincei [5] **23**, II, 276, 281. — [7]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1148. — [8]) Atti R. Accad. dei Lincei [5] **23**, II, 171. — [9]) Compt. rend. **161**, 133. — [10]) Dieses Jahrb. XXII, S. 135 (1912). — [11]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1048.

In ähnlicher Weise wie bei den Zimtsäuren[1]) hat R. Stoermer[2]), gemeinschaftlich mit L. Prigge und G. Voht, die Konfiguration der α-Phenylzimtsäuren (unter Vermittelung der α-Phenyl-o-amino-o-zimtsäuren) und einiger anderen α-substituierten Zimtsäuren bestimmt. Für die stabile Phenylzimtsäure vom Schmelzp. 172° ergab sich die Formel I, für die labile vom Schmelzp. 137—138° die Formel II. Bei Abspaltung von Kohlensäure resultierte aus jener beträchtliche Mengen i-Stilben, aus dieser hauptsächlich Stilben, neben wenig i-Stilben, woraus sich die Konfiguration der beiden Stilbene ergibt:

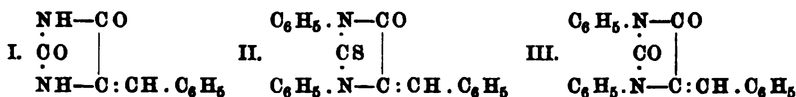


Aus kryoskopischen Untersuchungen mit Eurukasäure, Brassidinsäure und i-Eurukasäure (Zusammenkristallisieren mit Behensäure) zieht L. Mascarelli[3]) den Schluß, daß die Eurukasäure die cis-Konfiguration besitzt, während die beiden anderen Säuren trans-Formen sind.

Von der β-Sulfiddikrotonsäure läßt die Theorie drei geometrisch isomere Formen erwarten, nämlich eine fumaroide, eine malenoide und eine amphi-Form. Aus den beiden β-Chlorkrotonsäuren erhielten H. Scheibler und W. Bube[4]) bei Behandlung mit Kaliumsulfid dieselbe Säure, die sie als die malenoide Form betrachten:



Bei seinen umfassenden Untersuchungen über Hydantoine hat T. B. Johnson auch stereoisomere Derivate dieser Reihe gewonnen. Gemeinschaftlich mit J. S. Bates[5]) erhielt er durch Kondensation von Hydantoin mit Benzaldehyd das Benzalhydantoin (I) in den zwei voraussehbaren cis- und trans-Formen. Die Ausbeute an der trans-Form beträgt indessen nur 1 Proz. der Theorie. Weiter isolierten Johnson und S. E. Hadley[6]) die zwei geometrisch isomeren 1, 3-Diphenylbenzalthiohydantoine (II) und erhielten aus diesen durch Entsulfurierung die entsprechenden Diphenylbenzalhydantoine (III):



Bei der Kondensation von Diphenylhydantoin mit Benzaldehyd bildet sich ganz überwiegend die trans-Form.

---

[1]) Dieses Jahrb. XXII, S. 137 (1912). — [2]) Ann. Ch. 409, 13, 20, 36. — [3]) Gazz. chim. 45, I, 213; Mascarelli u. B. Toschi, ibid., S. 313. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1445. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 383. — [6]) Ibid., S. 171.

III. Stereoisomerie bei Stickstoffverbindungen.

Untersuchungen von J. B. Cohen, J. Marshall und H. E. Woodman[1]) über die Lage der Bindungen des fünfwertigen Stickstoffatoms führten zu dem Ergebnis, daß eine Ammoniumverbindung, $NR_3R'X$, wobei R' ein aktives Radikal ist, keinen Unterschied in der optischen Drehung zeigt, wenn sie nach der Gleichung $NR_3 + R'X$ oder nach der Gleichung $NR_2R' + RX$ dargestellt wird. Versuche mit 1, γ-Phenylbutyltriäthylammoniumbromid ergaben Produkte mit praktisch gleicher Drehung. Dies Ergebnis stimmt mit Bischoffs Auffassung des fünfwertigen Stickstoffs als einer vierseitigen Pyramide, nicht aber mit der Willgerodtschen Auffassung überein. Weiter haben die Verff. gezeigt, daß Bernsteinsäurebornylamid mit je einer d- und l-Bornylgruppe inaktiv ist, während das Methylbernsteinsäure-d-bornyl-l-bornylamid eine schwache optische Aktivität zeigt.

S. Komatsu[2]) hat seine Studien über das fünfwertige Stickstoffatom fortgesetzt und aus den Jodiden des Methyl-n-propylphenylbenzylammoniums und Methylallylphenylbenzylammoniums durch direkte Behandlung mit d-Kampfersulfonat und d-Bromkampfersulfonat die betreffenden d- und l-Verbindungen erhalten, die sich dann in andere optisch-aktive Derivate der entsprechenden Ammoniumbasen überführen lassen. Weiter hat er[3]) sich über den Mechanismus der Autoracemisierung der optisch-aktiven Ammoniumderivate ausgesprochen.

Die fortgesetzten Untersuchungen von O. L. Brady und F. P. Dunn[4]) über die Isomerie der Oxime beziehen sich auf p-Dimethylaminobenzaldoxim. Gegen die Erwartung[5]) konnte dasselbe nur in einer Form, und zwar als Antiverbindung, erhalten werden. Nach dem Verhalten bei der Spaltung zu schließen, besitzen aber die Diphenylkarbamyl- und Karbanilinoderivate desselben die syn-Form.

Wie bei dem α-Naphtylphenylketon gelang es P. Poccianti[6]), auch aus β-Naphtylphenylketon zwei stereoisomere Oxime zu gewinnen. Die Überführung des einen Oxims in das andere gelang nicht.

Über die Oxime der halogensubstituierten Chinone hat F. Kehrmann[7]) weitere Mitteilungen gemacht, die jedoch in stereochemischer Hinsicht nichts Neues bieten. Das 3-Halogentoluchinon gibt nur ein Oxim, während, wie früher gefunden wurde, aus 4-Chlortoluchinon zwei raumisomere Formen erhalten werden. Diese beiden Modifikationen wurden bei weiterer Oximierung in dasselbe Dioxim

[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 887. — [2]) Mem. of the College of Science, Kyoto Univers. **1**, Nr. 8 (1915). — [3]) Ibid., Nr. 5 (1915). — [4]) Journ. Chem. Soc. **105**, 2872. — [5]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 129 (1914). — [6]) Gazz. chim. **45**, II, 111. — [7]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 2021.

umgewandelt. Auch bei den Oximen der 4,6- und 3,6-Dichlortoluchinone wurde Raumisomerie nicht beobachtet.

Das Phenylhydrazon der unsubstituierten Glyoxylsäure wurde bisher nur in einer Form erhalten. Wie M. Busch, F. Achterfeldt und R. Seufert[1]) fanden, liefert indessen die Dichloressigsäure mit Phenylhydrazin zwei stereoisomere Phenylhydrazone. Die früher bekannte α-Form entsteht bei Gegenwart von Alkalikarbonat oder der berechneten Menge Alkalihydroxyd, bei Gegenwart von überschüssigem Alkali daneben die β-Form (Schmelzp. 128—129°). Auch die entsprechenden Xylyl-, Cumyl-, m- und p-Bromphenylhydrazone wurden unter gleichen Bedingungen gewonnen. Aus ihrem Verhalten läßt sich schließen, daß die α-Formen der Konfiguration I, die β-Formen der Konfiguration II entsprechen:

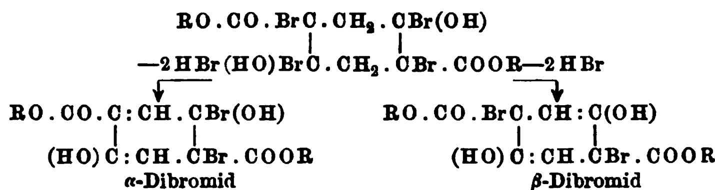


Tautomerie.

Etwas prinzipiell Neues auf dem Tautomeriegebiete ist nicht erbracht worden. Im Vordergrund steht immer noch das Studium der Keto-Enol-Tautomerie und speziell die Bestimmung der Gleichgewichte der beiden Formen.

Durch Kombination der chemischen Methode (Bromaddition) mit der Absorptionsmethode glaubt A. Hantzsch[2]) endgültig bewiesen zu haben, daß der Succinylobernsteinsäureester Δ 1,4-Dihydrodioxyterephtalsäureester und zwar ein starres Dienol ist, das im Gegensatz zum Acetessigester unter keinen Bedingungen eine Ketoform, bzw. Keto-Enol-Gleichgewichte in nachweisbaren Mengen bildet. H. D. Gibbs und H. C. Brill[3]) behaupten dagegen sowohl die Enol- als die Ketoform des Diäthylsuccinosuccinats (Schmelzp. 127 und 123°) isoliert zu haben.

Wie A. Hantzsch[4]) gefunden hat, kommen die Dihaloide des Succinylobernsteinsäureesters in zwei, chemisch deutlich verschiedenen



α-Dibromid β-Dibromid

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **92**, 1. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 772. — [3]) Philipp. Journ. of Sc. **10**, A. 51; Chem. Zentr. **86**, II, 392. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 772.

Formen vor, den labilen oder α- und den stabilen oder β-Verbindungen. Unter der Annahme, daß die beiden Dibromide durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Tetrabromid des Succinylobernsteinsäureesters entstehen, könnte ihre Bildung in folgender Weise stattfinden (s. die zweite Formel a. v. S.).

Schon vor längerer Zeit (1886) hat Baeyer durch Einwirkung von Ammoniak auf Succinylobernsteinsäureester ein chromgelbes Produkt erhalten, das er später als p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäureester auffaßte. H. Liebermann [1]) vermochte neben diesem farbigen Produkt eine gleich zusammengesetzte weiße Verbindung zu gewinnen, die ineinander überführbar waren. Es schien hier ein Desmotropieverhältnis (Diamino- und Diiminoverbindung) zu bestehen. Aus farbchemischen Gründen hat H. Kauffmann [2]) Bedenken gegen diese Auffassung gehegt. Es gelang ihm auch nachzuweisen, daß das gefärbte Produkt nicht rein ist. Nur die von Liebermann erhaltene weiße Verbindung ist einheitlich. Der verunreinigende Stoff ist Diaminoterephtalsäureester, welcher durch Spuren von Sauerstoff aus der leichtoxydablen Substanz entsteht.

Die Keto-Enol-Gleichgewichte der Oxalessigsäure, ihrer Ester und Salze sind von A. Hantzsch [3]) nach der Absorptionsmethode bestimmt worden. Wie beim Acetessigester verschieben sich die Gleichgewichte mit Zunahme der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel zugunsten der Ketoformen. Für den Dimethylester wurden folgende Prozente an Enol berechnet:

in Petroläther	Äther	Alkohol	Methylalkohol	Wasser	$H_2O + HCl$
100 Proz.	fast 100 Proz.	39 Proz.	4,5 Proz.	0,5 Proz.	0 Proz.

Die Keto-Enol-Gleichgewichte des Diäthylesters stimmen fast genau mit denen des Dimethylesters überein. Dagegen weichen die Resultate bei diesen Estern, wie auch zum Teil bei der freien Säure erheblich von denen, welche K. H. Meyer [4]) nach der chemischen Methode erhalten hat, ab. Hantzsch ist der Meinung, daß die Absorptionsmethode die richtigeren Werte liefert, was auch Meyer nach einer Privatmitteilung anerkennt.

Über die Tautomerie der Phenylbrenztraubensäure haben J. Bougault und R. Hemmerlé [5]) einige Beobachtungen mitgeteilt. Die freie Säure besitzt die Enolform, während die Salze aus der Ketoform derivieren. Beim Ansäuren einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure geht die Ketosäure allmählich in die Enolverbindung über.

---

[1]) Ann. Ch. 404, 272. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1267. — [3]) Ibid., S. 1407. — [4]) Dieses Jahrb. XXII, S. 142 (1912). — [5]) Compt. rend. 190, 100.

Der umgekehrte Fall ergibt sich, wenn die freie Säure mittels Natriumbikarbonat oder Natriumacetat in das Natriumsalz verwandelt wird.

Die Keto-Enolumwandlung der Cyanessigsäure oder ihres Natriumsalzes: $CN.CH_2.COONa \longrightarrow CN.CH:C(OH).ONa$ ist Gegenstand einer kinetischen Studie von H. M. Dawson, R. Sugden und A. Taylor[1]).

Aus ihren Absorptionsbestimmungen ziehen N. Waljaschko und M. Boltina[2]) den Schluß, daß dem Acetanilid in neutraler alkoholischer Lösung die Amidform zugeschrieben werden muß, daß es aber in alkalischer Lösung bei Gegenwart eines Natriumalkoholatüberschusses teilweise in die Imidform übergeht.

Für die Diacylamide sind zwei Formen möglich: R.CO.NH.CO.R und R.C(:NH).O.CO.R. Sie sind aber nur in einer Form bekannt. Versuche von O. Mumm, H. Hesse und H. Volquartz[3]) die Darstellung so zu gestalten, daß die eine oder andere Form primär entstehen muß, führten immer zum selben Produkt. Es finden also Umlagerungen statt, aber welche Konstitution diese Diamide besitzen, läßt sich auf diesem Wege nicht feststellen. Die große Neigung dieser Amide zu intramolekularen Ringschlüssen und die Ermittelung der Konstitution der entstandenen Verbindungen führen aber zu dem Schluß, daß sie, wenigstens in vielen Fällen, am Sauerstoff acyliert sind. Die genannten Forscher finden es wahrscheinlich, daß eine Umlagerung in beiden Richtungen stattfinden kann und daß also bei diesen Amiden ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen vorhanden ist.

Mit dem Studium der Nitroderivate der o-Toluylsäure beschäftigt, hat M. Mayer[4]) beobachtet, daß die 1,2,3-Nitrotoluylsäure, $C_6H_3(CH_3)(COOH)(NO_2)$, in zwei, in bezug auf Löslichkeit und Schmelzpunkt verschiedenen, ineinander überführbaren Formen vorkommt. Für die in Wasser schwer-löslichere Form nimmt Verf. die Konstitution

$$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\HO.NO\end{matrix}>O$$

an. Die Säure läßt sich mit Alkohol und Salzsäure nicht verestern.

Polymerie.

Ein zunehmendes Interesse für die Polymerisationserscheinungen ist in neuester Zeit nicht zu verkennen.

Während Pyrrol leicht in Tripyrrol übergeht, findet bei dialkylierten Pyrrolen in α,β-Stellung nur ein Zusammentreten von zwei

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1030. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1780. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 379. — [4]) Journ. pr. Ch. [2] **92**, 137.

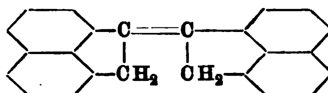
Molekülen statt. Daß auch höher substituierte Pyrrole solche Bisverbindungen liefern, war bis jetzt nicht bekannt. Es ist H. Fischer[1]) gelungen das trisubstituierte Pyrrol, Kryptopyrrol durch trockene Salzsäure und das tetrasubstituierte Pyrrol, Phyllopyrrol durch Kochen seines Pikrats mit Essigäther in die Bisverbindungen überzuführen. Durch Erhitzen für sich werden diese Verbindungen, wenn auch nicht vollständig, wieder entpolymerisiert.

Untersuchungen über die Reaktion Styrol ⟶ Metastyrol sind früher von H. Stobbe[2]) angestellt worden. Der Verlauf der Reaktion wurde durch Viskositätsmessungen verfolgt. Derselbe[3]) hat jetzt hier auch eine andere Methode, nämlich Bestimmungen der Lichtrefraktion, in Anwendung gebracht. Die Resultate stimmen mit den früheren Untersuchungsergebnissen überein. Es ließ sich außer der früher beobachteten photochemischen auch eine thermische Nachwirkung nachweisen; d. h. vorbelichtete und vorerhitzte Styrolpräparate polymerisieren sich schneller als frische, nichtbehandelte Präparate.

Über die Polymerisation des Isoprens unter dem Einfluß des Aluminiumquecksilberpaares teilen J. Böeseken und J. Noorduijn[4]) einige Notizen mit. Wohlcharakterisierte Produkte haben sie hierbei nicht erhalten.

Zur Kenntnis der polymeren (licht- und hitzepolymeren) Zimtsäureester haben C. Liebermann, G. Mühle und M. Kardos[5]) neue Beiträge geliefert.

Die Lichtpolymerisation des Acenaphtylens, wobei zwei stereoisomere Heptacyklene, $C_{24}H_{16}$, entstehen, ist früher von K. Dziewoński zusammen mit C. Rapalski und C. Paschalski untersucht worden[6]). Die Polymerisation unter Einwirkung von Schwefelsäure und Halogenwasserstoffen verläuft anders. Es bildet sich, wie J. Doliński und Dziewoński[7]) fanden, zwar auch hier ein dimerer Kohlenwasserstoff, derselbe ist aber isomer mit den Lichtpolymeren. Dieses Biacenaphtyliden ist gelb gefärbt, besitzt starkes Fluoreszenzvermögen und erwies sich als eine ungesättigte Verbindung, deren Verhalten mit folgender Formel im Einklang steht:



S. Fokin[8]), welcher die Einwirkung von Phosphorpentoxyd und Zinkchlorid auf die Glyceride der Oxystearinsäure und der Ricinol-

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 401. — [2]) Dieses Jahrb. XX, S. 149 (1910). — [3]) Ann. Ch. **409**, 1. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. **34**, 265. — [5]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1645. — [6]) Dieses Jahrb. XXIII, S. 144 (1913); XXIV, S. 126 (1914). — [7]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1917. — [8]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1027.

säure untersucht hat, fand, daß das Triricinolein durch Zinkchlorid zu einer kautschukähnlichen Masse polymerisiert wird. Die Reaktion ist der Polymerisation der Kohlenwasserstoffe mit konjugierter Doppelbindung zu Polyprenen entsprechend.

In neutraler Lösung befindet sich wahrscheinlich das Cyanamid in einem Gleichgewichtszustand zwischen der sauren und der basischen Form: NH:C:NH ⇄ $CN.NH_2$. Ausgehend von dieser Annahme kann, nach E. A. Werner[1]), die Polymerisation des Cyanamids derart erklärt werden, daß durch Zusatz einer Säure oder Basis das Gleichgewicht gestört wird. Es entstehen Zwischenphasen, aus denen die tautomeren Formen des Dicyandiamids sich bilden, $H_2N.C\langle{N \atop N}\rangle C.NH_2$ und $HN:C\langle{NH \atop NH}\rangle C:NH$. Letzteres, welches neutral ist, wird dann von Säuren weiter verändert unter Bildung des basischen Dicyandiamidins. Auch die Melaminbildung wird vom Verf. besprochen.

E. von Meyer[2]) hat seine Untersuchungen über die Dinitrile fortgesetzt. Es sind neue Dinitrile (Abkömmlinge der Benzoacetodinitrile u. a.) dargestellt worden und speziell ihre Wechselwirkung mit Ketonen untersucht.

Umlagerungen.

Einige neue Umlagerungsreaktionen sind aufgefunden worden und über ältere, längst bekannte Vorgänge dieser Art neue Beobachtungen gemacht worden. In theoretischer Hinsicht ist dieses Gebiet noch stark zurückgeblieben.

S. A. Koopal[3]) hat eine umfassende Arbeit über die Pinakolinumlagerung bei symmetrischen Dihalogenderivaten der Benzpinakone ausgeführt und namentlich den Einfluß der Art und der Stellung der Halogenatome (Chlor, Brom, Jod und Fluor) untersucht.

Durch einen Zufall haben H. Leuchs und H. Rauch[4]) eine neue Art von Umlagerung bei Oximen gewisser Ketone kennen gelernt. Sie wurde erst bei Einwirkung von Acetylchlorid auf das Oxim des β-(Benzyl-o-karbonsäure)-hydrindons beobachtet, findet aber auch bei dem Oxim des einfacher zusammengesetzten β-Benzylhydrindons (I)

---

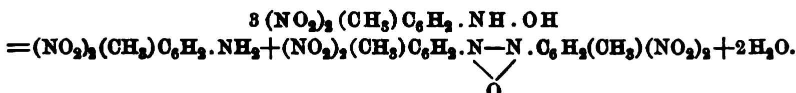
[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 715. — [2]) Journ. pr. Ch. [2] **92**, 174. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. **34**, 115. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1531.

statt. Dieses liefert mit Acetylchlorid das β-Benzalhydrindon (III). Als Zwischenprodukt wurde das β-Benzalhydrindonimin (als HCl-Salz) (II) erhalten:



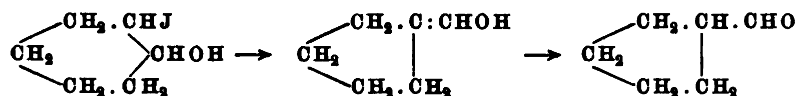
Es findet also eine innere Oxydation auf Kosten des Hydroxylaminsauerstoffs statt.

Bei Wiederholungen der Versuche von J. B. Cohen und H. D. Dakin [1]) über die Reduktion des 2,4,6-Trinitrotoluols mit Schwefelwasserstoff haben R. Anschütz und W. Zimmermann [2]) gefunden, daß das hierbei erhaltene 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol sich beim Kochen mit Salzsäure in 2,6-Dinitro-4-aminotoluol und 2,6-Dinitro-4-azoxytoluol umwandelt:



Die Isomerisation der höheren ungesättigten Fettsäuren bei Einwirkung konzentrierter wässeriger Alkali ist von J. Jegorow [3]) untersucht worden. Aus Ölsäure wurde neben Palmitinsäure und einer Oxystearinsäure durch Verschiebung der doppelten Bindung eine isomere Ölsäure, $CH_3.(CH_2)_{11}.CH:CH(CH_2)_3.COOH$, erhalten, während die aus Undecylensäure resultierende Säure die Konstitution $CH_3.CH:CH.(CH_2)_7.COOH$ besitzt.

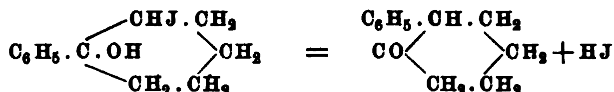
Beim Studium der Jodhydrine der hydroaromatischen Reihe hat M. Tiffeneau [4]) gefunden, daß einige derselben, welche der Cyklohexanreihe angehören, in Cyklopentanverbindungen übergehen, wenn sie mit Silbernitrat behandelt werden. So liefert das Jodhydrin des Cyklohexandiols Cyklopentankarbonsäurealdehyd:



Ähnlich verhalten sich die Jodhydrine des p-, m- und o-Methylcyklohexens. Auf eine gleiche Reaktion beruht die von A. Faworski und W. Boshowski [5]) beobachtete Bildung der Cyklopentankarbonsäure, bzw. Methylcyklopentankarbonsäure bei Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Monochlorcyklohexanon und Monochlormethylcyklohexanon.

[1]) Journ. Chem. Soc. 81, 27 (1902). — [2]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 152. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 46, 975. — [4]) Compt. rend. 159, 774. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 46, 1097.

Dagegen beobachtete M. Le Brazidec[1]), daß das Jodhydrin des Phenylcyklohexens bei Behandlung mit Silbernitrat in Phenylcyklohexanon übergeht. Hier findet also nur eine Phenylwanderung aber keine Veränderung des Kohlenstoffringes statt:



Wie bei den Dibromiden des Benzal-2-naphtylamins und des Benzalanilins läßt sich, nach einer Beobachtung von H. Franzen und A. Henglein[2]), auch das Dibromid des Benzal-p-bromanilins analog in ein Hydrobromid des Benzal-2,4-dibromanilins umlagern. Benutzt man zur Umlagerung Pyridin, bildet sich daneben 2,4,6-Tribromanilin.

Im Zusammenhang mit der Beobachtung, daß β-Phellandren mit alkoholischem HCl Terpinendichlorhydrat liefert, sprechen sich L. Francesconi und E. Sernagiotto[3]) über den Mechanismus der Umlagerung der Terpene durch Säuren aus. Wie sie finden, beruht die Umwandlung in α-Terpinen, bzw. dessen Dichlorhydrat, auf einer Addition von HCl in der Weise, daß das Halogen sich an das wenigst hydrierte C-Atom anlagert. Bei der Halogenwasserstoffabspaltung wiederum hat das Halogen die Neigung, sich mit einem H-Atom des stärker hydrierten C-Atoms oder bei Gleichheit der Bedingung mit Ringwasserstoff zu vereinigen.

Additionen.

Untersuchungen von G. Barger und W. W. Starling[4]) über die blauen Additionsprodukte des Jod mit organischen Verbindungen beziehen sich auf α- und γ-Pyrone. Sie sind entweder Mischkristalle oder Adsorptionsverbindungen, deren Bildung wahrscheinlich von Restvalenzen bedingt wird. Das Adsorptionsvermögen scheint an das Vorhandensein gekreuzter konjugierter Doppelbindungen geknüpft zu sein und ist in bezug auf seine Stärke von konstitutionellen Einflüssen stark abhängig.

Benzamid und andere aromatische Amide vereinigen sich mit Jod zu Perjodiden, die wiederum mit Metalljodiden komplexe Verbindungen geben. Solche sind von F. J. Moore und Ruth M. Thomas[5]) dargestellt worden. Unter ihnen kommen Verbindungen von besonders hohem Molekulargewicht vor, z. B. $[(C_6H_5CONH_2)_3KJ.J_2]_6.PbJ_2$, dessen Molekulargewicht = 5160 ist.

[1]) Compt. rend. **159**, 774. — [2]) Journ. pr. Ch. [2] **91**, 245. — [3]) Gazz. chim. **44**, II, 456. — [4]) Journ. Chem. Soc. **107**, 411. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1928.

Molekulare Verbindungen der Amine (z. B. Phenylendiamin) mit Kaliumferricyanid sind von A. Kotschubej[1]) beschrieben worden. Mit Hilfe der Wernerschen Theorie läßt sich ihre Zusammensetzung erklären.

J. Kendall hat seine Untersuchungen über Additionsverbindungen mit Säuren fortgesetzt. Zusammen mit Cl. D. Carpenter[2]) hat er die Verbindungen organischer Säuren (Benzoesäure und ihre Homologen, Krotonsäure u. a.) mit Schwefelsäure untersucht. Kendall und W. A. Gibbons[3]) haben die Additionsverbindungen zwischen Aldehyden und Ketonen mit Trichloressigsäure beschrieben. Diese Additionsprodukte sind in Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen als Oxoniumverbindungen aufzufassen.

Formaldehyd verbindet sich, wie H. Franzen und L. Hauck[4]) gefunden haben, allgemein mit Metallhydroxyden zu Formaldehydsalzen. Solche wurden in großer Zahl dargestellt, z. B. Formaldehydcalcium, $Ca(O.CH_2.OH)_2$.

Trinitrotoluol (1, 2, 4, 5) und Formaldehyd verbinden sich nach V. Vender[5]) additionell zu Trinitrophenyläthanol, $(NO_2)_3C_6H_2.CH_2.CH_2OH$.

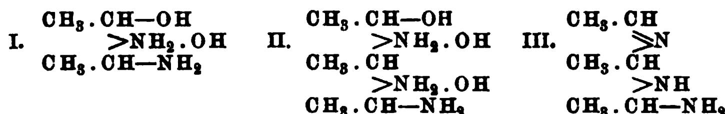
Über die Additionsprodukte der ungesättigten Verbindungen im weiteren Sinne des Wortes, welche also die Gruppen C:C, C:O, C:N usw. enthalten, mit Salpetersäure und Pikrinsäure liegt eine ausführliche Mitteilung von G. Reddelien[6]) vor. Die Zusammensetzung der Verbindungen können mittels der Thieleschen Hypothese und Pfeiffers Halochromietheorie erklärt werden. Verf. bezeichnet solche Additionsderivate, die nicht notwendigerweise zur Auflösung der Doppelbindung führen müssen, als Vorverbindungen.

Bei den Färbungen, welche einige organische Nitroverbindungen, speziell Tetranitromethan, beim Zusammenbringen mit anderen Stoffen zeigen, die ungesättigte Valenzen enthalten, wie Allylalkohol, Alkylsulfide, Alkylamine u. a., handelt es sich, nach E. M. Harper und A. K. Macbeth[7]), um Additionsverbindungen. Das Verhalten ist dem der Nitrite analog und man kann für das Tetranitromethan eine vorangehende Nitritisomerisation annehmen.

O. Aschan[8]) hat das verhältnismäßig wenig untersuchte Aldehydammoniak einem eingehenderen Studium unterworfen. Es hat sich gezeigt, daß das in wässeriger Lösung bereitete und umkristallisierte Aldehydammoniak eine recht beständige Verbindung (Schmelzp. 95—97°) ist. Auf kryoskopischem Wege wurde ermittelt, daß frisch aufgelöstes

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1048. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2498. — [3]) Ibid. **37**, 149. — [4]) Journ. pr. Ch. [2] **91**, 261. — [5]) Gazz. chim. ital. **45**, II, 97. — [6]) Journ. pr. Ch. [2] **91**, 213. — [7]) Journ. Chem. Soc. **107**, 87. — [8]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 874.

Aldehydammoniak trimolekular ($C_6H_{17}ON_3 + 2H_2O$) ist, allmählich aber in die bimolekulare Verbindung, $(C_2H_7NO)_2$, übergeht.. Das Verhalten des Aldehydammoniaks macht die Annahme einer Triazinstruktur (Delépine) ganz unwahrscheinlich. Verf. stellt folgende Formeln für das bimolekulare (I) und trimolekulare Aldehydammoniak (II) auf:



Das von Delépine erhaltene „wasserfreie" Aldehydammoniak, welches er als Äthylidenimin (trimolekular) bezeichnet, besitzt nach Aschan wahrscheinlich die Formel III.

Das Nebenprodukt bei der Bereitung des Aldehydammoniaks, welches wohl die schnelle Zersetzung des unreinen Körpers herbeiführt, wurde von Aschan isoliert (Schmelzp. 45—47°) und als Dioxytriäthylidendiimin, $HO.CH(CH_3).NH.CH(CH_3).NH.CH(CH_3).OH$, bezeichnet.

Auch das Chloralammoniak wurde von Aschan untersucht. Es ist bimolekular und dürfte ein Hydrat des Oxyamino-bis-trichloräthylidenimins sein, $CCl_3.CH(OH).NH.CH(NH_2).CCl_3 + H_2O$. Dasselbe verliert im evakuierten Exsikkator Ammoniak und geht in eine Verbindung $C_4H_5Cl_6O_2N$ über, die Aschan als Dioxy-bis-trichloräthylidenimin, $CCl_3.CH(OH).NH.CH(OH).CCl_3$, betrachtet.

Über die Anlagerung von Diacylmethanen (Malonester, Acetessigester, Cyanessigester, Acetylaceton u. a.) an Verbindungen vom Typ des i-Propylidenmalonsäureesters haben J. Scheiber und F. Meisel[1]) eine umfassende Untersuchung veröffentlicht, auf die wir hier nicht näher eingehen können. In vielen Fällen tritt eine normale Additionsreaktion ein, wie zwischen i-Propylidenmalonester und Acetessigester, zwischen i-Propylidenacetessigester und Malonester, zwischen Mesityloxyd und Acetylaceton u. a. In anderen Fällen finden abweichende Prozesse oder gar keine Reaktion statt.

Spaltungsvorgänge.

Das β-Lakton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure lagert sich, wie Fichter und Hirsch[2]) nachwiesen, bei der Destillation in das beständigere Dimethyläpfelsäureanhydrid um und entzieht sich dadurch der Spaltung. Wie E. Ott[3]) fand, läßt sich diese Umlagerung durch Veresterung des Karboxyls verhindern. Bei dem Ester des Laktons tritt bei Destillation ausschließlich Kohlensäurespaltung ein. Es

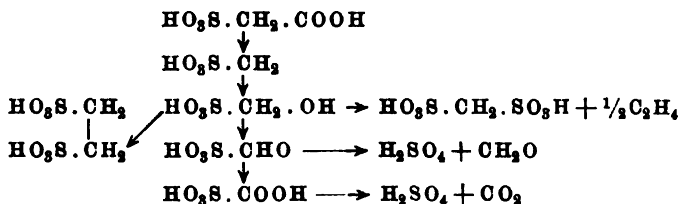
[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 238. — [2]) Ibid. **33**, 3278. — [3]) Ibid. **48**, 1350.

bildet sich β, β-Dimethylakrylsäureester und Kohlendioxyd. Bei den isomeren β-Laktonsäuren, die aus Oxyalkylmalonsäuren derivieren, findet dagegen, wie Ott[1]) kürzlich nachgewiesen hat, ausschließlich Ketonspaltung statt. Die Stellung des Karbonyls ist demnach ausschlaggebend für die Spaltungsrichtung.

Die Methylierung der Aminosäuren mittels Dimethylsulfat verläuft meistens ohne weitere Veränderungen des Moleküls. Eigenartig verhält sich aber hierbei die Glukosaminsäure. Wie H. Pringsheim[2]) fand, liefert sie bei der Methylierung das gewöhnliche Betain. Das Molekül wird also gespalten. Das zweite Spaltungsprodukt ist ein reduzierender Sirup, wahrscheinlich eine methylierte Tetrose. Die Umwandlung eines Derivates der Glukose, wie es die Glukosaminsäure darstellt, in das Derivat einer Aminosäure bietet ein gewisses physiologisches Interesse. Sie zeigt den Weg an, wie der Organismus, vom Zucker ausgehend, zum Betain gelangen kann. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß z. B. das in der Zuckerrübe in so bedeutenden Mengen sich anhäufende Betain einer derartigen Reaktionsfolge sein Auftreten verdankt.

Wie C. Neuberg und B. Rewald[3]) gefunden haben, bewirkt auch Ammoniak die Bildung von Methylglyoxal aus Zuckern. Verwendet man gleichzeitig Ammoniak und Phenylhydrazin, läßt sich die Methylglyoxalbildung nicht nur aus den früher diesbezüglich untersuchten Zuckern, sondern auch aus Galaktose, Maltose, Milchzucker, Arabinose, Xylose, Rhamnose und Dioxyaceton nachweisen.

Das Verhalten der Alkalisalze fetter Sulfokarbonsäuren bei der Elektrolyse ist von Fr. Richter und Th. Lichtenhahn[4]) geprüft worden. Aus Sulfoessigsäure wurden Kohlendioxyd und Schwefelsäure und daneben Äthylendisulfosäure sowie kleine Mengen Kohlenoxyd, Äthylen, Formaldehyd, Schwefeldioxyd und Methandisulfosäure nachgewiesen. Der Verlauf der anodischen Vorgänge läßt sich folgendermaßen schematisch zusammenfassen:

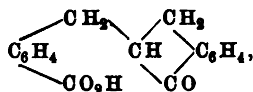


Analog dem Verhalten der Propionate findet bei der Elektrolyse der Sulfopropionate keine nachweisbare Bildung von Butendisulfosäure statt. Das Hauptprodukt ist auch hier Äthylen.

[1]) Ann. Ch. **401**, 159. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1158. — [3]) Biochem. Z. **71**, 144; Z. V. D. Zuckerind. 1915, S. 607. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1049.

Substitutionen.

Wie schon früher mitgeteilt wurde, konnte H. Leuchs[1]) bei Bromierung des β-(Benzyl-o-karbonsäure)-α-hydrindons,



eine aktive α-bromsubstituierte Säure gewinnen, welche in das entsprechende aktive Lakton, 1-Dihydroisokumarinhydrindon-3, 2-spiran, übergeht. Die aktive Säure wurde aber hier nicht rein erhalten. Bei Chlorierung des d-β-(Benzyl-o-karbonsäure)-hydrindons erhielt Leuchs[2]) ein Gemisch der aktiven und der racemischen Säure. Jene ist schwerer löslich und konnte rein und kristallisiert gewonnen werden. Infolge einer Übersättigungserscheinung gelang es auch, die nach links drehende chlorierte Säure zu isolieren. Diese beiden Säuren (Schmelzp. 173°) geben zusammengemischt die racemische Säure (Schmelzp. 147°). Hierdurch ist bewiesen, daß die bei der Halogenierung gebildete aktive Säure die gleiche Struktur wie die als Hauptprodukt auftretende inaktive Säure besitzt. Aus diesem Befund geht also sicher hervor, daß die Halogenierung durch unmittelbaren Austausch am α-Kohlenstoff erfolgen kann und nicht ausschließlich auf dem Wege über das Enol erfolgt.

Die Bromierung der aromatischen Amine gestaltet sich nach W. Fuchs[3]) sehr einfach in essigsaurer Lösung. In der m-Reihe (und bei Anilin) bilden sich besonders leicht Tribromderivate, in der o- und p-Reihe Dibromderivate. Die Wasserstoffatome 4, 6 und 2 zur Aminogruppe werden nacheinander durch Brom ersetzt. Die Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte des m-Kresols und besonders das p-Chlor- und p-Bromkresol sowie die entsprechenden Kresotinsäuren sind Gegenstand einer umfassenden Untersuchung von R. Frh. v. Walther und W. Zipper[4]).

Durch Versuche von W. Gluud[5]) ist erwiesen worden, daß die Bromierung von Nitrotoluolen normal zur Bildung von Nitrobromtoluolen führt und daß die hierbei beobachtete Bildung der Dibromanthranilsäure nicht mit der Wirkung des Broms verknüpft, sondern eine durch spezifische Reaktionsbedingungen aufgelöste Erscheinung ist.

In den Rückständen von der Bromierung des Phenanthrens in Eisessig hat H. Sandqvist[6]) ein neues (fünftes) Dibromphenanthren aufgefunden. Es gibt bei der Oxydation Monobromphenanthrenchinon

---

[1]) Dieses Jahrb. XXIII, S. 149 (1913). — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1015. — [3]) Monatsh. Ch. **36**, 113. — [4]) Journ. pr. Ch. [2] **91**, 364. — [5]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 432. — [6]) Ibid. S. 1146.

und enthält also ein Bromatom in der „Brücke" des Phenanthrenmoleküls. Das zweite Bromatom nimmt die 1- oder 4-Stellung ein.

Die Arbeiten von A. Eckert und K. Steiner[1]) über Perhalogenierung der cyklischen Ketone (Anthrachinon, Benzophenon, Benzil, Naphtochinon u. a.) in Gegenwart von Antimonpentachlorid (Antimonpentabromid) sind fortgesetzt worden. Das aus Anthrachinon erhältliche Heptachloranthrachinon wurde näher untersucht und auch die entsprechende Bromierung durchgeführt.

Die jüngsten Chlorierungsarbeiten von R. Lal Datta und S. Das Gupta[2]) betreffen die Einwirkung von Chlor auf Karbaminsäureester und Biurete sowie auf Dimethylpyron (hydrolytische Chlorierung). Beim letztgenannten findet nicht Substitution statt, sondern vier Chloratome und Wasser werden unter Ringsprengung angelagert. Das Produkt ist ein Dichlordichloroxyketoheptan, $CO<\begin{matrix}CHCl.CCl(OH).CH_3\\CHCl.CCl(OH).CH_3\end{matrix}$.

Unter den Arbeiten, die Nitrierungen zum Gegenstand haben, ist zunächst eine Untersuchung von E. Votoček und J. Burda[3]) über die Nitrierung halogenacylierter Aniline zu erwähnen. Der Zweck der Untersuchung war, zu erfahren, ob die mehr oder weniger negative Natur des an die Aminogruppe gebundenen Acyls die Orientierung der in den Kern eintretenden Nitrogruppe beeinflußt. Sie haben die Anilide der Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure der Nitration unterworfen und erhielten, gerade wie bei Acet- und Benzanilid, ausschließlich para- und meta-Nitroderivate. Die negative Natur der Acyle übt also keinen Einfluß in angeführter Hinsicht. Eher kann der Umstand bei der Orientierung entscheidend sein, ob der Stickstoff des Amins drei- oder fünfwertig fungiert. Anilinsulfat (Anilin in konzentrierter Schwefelsäure) gibt bekanntlich bei der Nitrierung viel meta-Nitranilin.

Bei der Nitrierung des 3-Acetylamino-2-methoxytoluol erhielten J. L. Simonsen und M. Nayak[4]) alle drei möglichen Monoderivate, das 4-Nitroderivat jedoch in sehr geringer Menge.

Das Verhalten des Dimethyl- und Diäthyl-m-phenetidins bei der Nitrierung ist von F. Reverdin[5]) untersucht worden.

Studien über die Stellungen bei Nitrosubstitutionen sind weiter von J. B. Cohen und W. J. Murray[6]) in bezug auf 3-Chlor-5-bromtoluol, von A. F. Holleman und Frl. J. M. A. Hoeflake[7]) bei der Nitrierung von Phenyläthylchlorid und von P. J. Montagne[8]) bei

[1]) Monatsh. Ch. **36**, 269, 825. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 569, 578. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1002. — [4]) Journ. Chem. Soc. **107**, 828. — [5]) Arch. Science phys. et nat. Genève [4] **40**, 15, 106. — [6]) Journ. Chem. Soc. **107**, 847. — [7]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **34**, 261. — [8]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1027.

Einwirkung von Salpetersäure auf 4,4'-Dichlor- und 4,4'-Dibrombenzophenon mitgeteilt worden.

Über die Substitutionsgeschwindigkeit bei der Nitrierung des Benzols, Toluols und Chlorbenzols hat J. P. Wibaut[1]) und über die bei der Nitrierung der gemischten Dihalogenbenzole A. F. Holleman[2]) Versuche angestellt.

Das α-Aminopyridin wird fast mit derselben Leichtigkeit wie Anilin nitriert. Die Produkte sind nach A. Tschitschibabin[3]) vorwiegend α,β'-Aminonitropyridin und wenig α,β-Aminonitropyridin. Sie erinnern stark an die Nitraniline.

Das bisher unbekannte 1, 2, 3-Trinitrobenzol ist von G. Koerner und A. Contardi[4]) durch Ersatz der Aminogruppe im 2, 6-Dinitranilin durch die Nitrogruppe erhalten worden. Von Ammoniak wird es in das Dinitroanilin zurückverwandelt.

Über das Nitrotyrosin und Dinitrotyrosin liegen ausführliche Mitteilungen von T. B. Johnson und E. F. Kohmann[5]) vor.

Die Monosulfosäuren des Naphtalins sind seit nahezu hundert Jahren bekannt[6]) und werden zu hunderttausenden Kilo von der Technik dargestellt. Nichtsdestoweniger sind, wie O. N. Witt[7]) hervorhebt, die Angaben in der Literatur über diese Säuren unvollständig und in einzelnen Punkten sogar nicht zutreffend. Er hat sich der Aufgabe unterzogen, alle Angaben über diese Säuren nachzuprüfen und hat eine erste Mitteilung über dieses Thema veröffentlicht. (Es war die letzte Abhandlung aus seiner Hand. Er starb einige Stunden später, nachdem sie von ihm in der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorgetragen war.) Es werden in der Mitteilung die Darstellung, Eigenschaften und Salze der β-Säure besprochen. Die Zusammensetzung der Mono- und Trihydrate der Sulfosäure wird durch die Annahme von vierteiligem Sauerstoff in der Sulfongruppe erklärt. Von geschichtlichem Interesse ist der Nachweis Witts, daß die Naphtalinsulfosäure nicht von Faraday, wie meistens angegeben wird, sondern von Brande zuerst beobachtet wurde (1819), und daß Faraday schon die beiden Formen der Säure unter den Händen und voneinander unterschieden hatte.

Eine Studie über die Sulfonierung des Benzols ist von G. Mohrmann[8]) veröffentlicht worden. Es ist besonders die Einwirkung der Katalysatoren in Betracht gezogen.

---

[1]) Rec. trav chim. Pays-Bas **34**, 241. — [2]) Ibid., S. 204. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46** 1236. — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **23**, II, 464. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1863, 2164. — [6]) Die Sulfurierung des Naphtalins wurde zuerst im Jahre 1826 von Faraday beschrieben. — [7]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 743. — [8]) Ann. Ch. **410**, 373.

Regelmäßigkeiten bei Reaktionen.

Studien über die Esterbildung von L. S. Pratt und E. Emmet Reid[1]) betreffen die Veresterung der Benzoesäure durch Merkaptane. Diese verhalten sich hierbei den Alkoholen völlig analog.

Die achte Abhandlung über die Reaktionsfähigkeit der Halogene in organischen Verbindungen von G. Senter[2]), gemeinschaftlich mit H. Wood, behandelt die Einwirkung von Alkalien auf die Bromacetate und Brompropionate der Alkalimetalle in methylalkoholischer Lösung.

Über seine umfassenden Untersuchungen über die Umtauschfähigkeit der Substituenten im Benzolkern (Halogene, NO_2-Gruppe) berichtet A. F. Holleman[3]). Die Versuche sind gemeinschaftlich mit J. De Mooy und J. Teer Weel ausgeführt.

Auf die verschiedene Reaktionsfähigkeit der α-ständigen OH-Gruppen, in 1- und 8-Stellung, in Anthrachinonderivaten (speziell Chrysazin) machen O. A. Oesterle und E. R. Hauegeth[4]) aufmerksam.

Bei Versuchen von K. v. Auwers und F. Krollpfeiffer[5]), hydroaromatische ungesättigte Karbonsäuren darzustellen, ergab sich, daß die ans den Ketonen erhältlichen Cyanhydrine sich überhaupt schwer zu Oxysäuren verseifen lassen und daß diese Oxysäuren große Beständigkeit gegen wasserentziehende Mittel zeigen.

C. L. Jackson und F. C. Whitmore[6]) haben eine erste Studie über die Reaktionen des Natriummalonsäureesters veröffentlicht. Bei Einwirkung von organischen Halogenverbindungen findet zunächst eine Addition des Halogens und des organischen Radikals an die Enolform des Natriummalonesters statt. Der negativere Teil der Halogenverbindung verbindet sich mit dem Kohlenstoffatom, welches die NaO-Gruppe trägt. Erst dann spaltet sich Halogenwasserstoff ab unter Bildung eines substituierten Malonesters.

Die Umsetzung zwischen Chlormethyläther mit den Natriumderivaten des Methyl- und Benzylacetessigesters führt nach einer Untersuchung von A. Lapworth und B. S. Mellor[7]) nur zur Sauerstoffsubstitution, also unter Bildung von β-Methoxyderivaten.

Nach früheren Erfahrungen war zu erwarten, daß lävulinsaures Natrium sich mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Essigsäureanhydrid unter Verlust von 2 Mol. Wasser zu substituierten Angelikalaktonen kondensieren sollte. Wie W. Borsche[8]) fand, ist dies

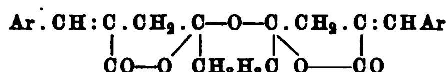
[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1934. — [2]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1070. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**, 1. — [4]) Arch. Pharm. **253**, 335. — [5]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1389. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1522, 1915. — [7]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1273. — [8]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 842.

nicht der Fall, sondern es kondensieren sich je 2 Mol. der Verbindungen unter Austritt von 3 Mol. Wasser:



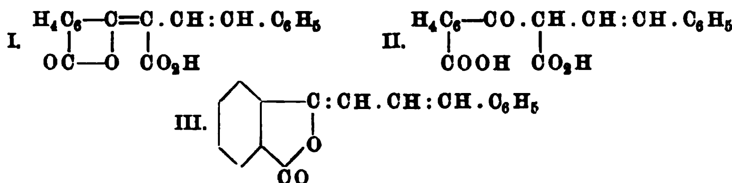
$$2\,C_5H_8O_3 + 2\,C_6H_5.CHO = C_{24}H_{22}O_5 + 3\,H_2O$$

zu Verbindungen, die als intermolekulare Anhydride aus 2 Mol. Acetonylzimtsäure betrachtet werden müssen:



Die Reaktion wurde mit Anisaldehyd, Piperonal und Zimtaldehyd ausgeführt.

Weiter hat W. Borsche bei seinen Studien über Kondensationsvorgänge gemeinschaftlich mit W. Heimbürger[1]) aus dem Natriumsalz der Phenyl-i-krotonsäure durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid die Phtalidenphenyl-i-krotonsäure (I) erhalten, die als Lakton der α-Styryl-o-karboxybenzoylessigsäure (II) angesehen werden kann und beim Erhitzen unter Kohlensäureabgabe in Phtalidenstyrylmethan (II) übergeht.



Eine neue Synthese aromatischer Ketone ist von K. Hoesch[2]) aufgefunden worden. Ähnlich der Gattermannschen Synthese der Phenolaldehyde (Blausäure und Salzsäure auf Phenole) verbinden sich nämlich reaktionsfähige Phenole (Resorcin, Orcin, Phloroglucin) mit Nitrilen (Acetonitril, Benzonitril u. a.) zu Ketimiden, die durch Verkochen mit Wasser in die entsprechenden Ketone überführt werden. Es wurden so 2, 4-Resacetophenon, 2, 4-Orcacetophenon, Phloracetophenon, Benzoorcin u. a. gewonnen.

Das 9-Benzoylfluoren, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.CO.C_6H_5$, wird durch Esterkondensatiou aus Benzoesäureäthylester und Fluoren mit Hilfe von metallischem Natrium gewonnen. Die Ausbeute ist aber schlecht (7 Proz.). Wie W. Wislicenus und A. Fehrle[3]) gefunden haben, kann eine weit verbesserte Ausbeute erzielt werden, wenn man Kalium statt Natrium anwendet, und zwar im Überfluß (2 At. auf 1 Mol. Fluoren). Es wurde

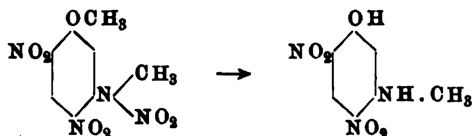
[1]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 966. — [2]) Ibid., S. 1122. — [3]) Ibid., S. 1320.

bis 80 Proz. Benzoylfluoren erhalten. Diese Beobachtung hat wohl Interesse auch für die günstige Durchführung anderer derartiger Kondensationen.

Die im Bericht des vorigen Jahres erwähnten Untersuchungen von Auwers und Michaelis[1]) über die Kuppelungsfähigkeit von Phenolen und Phenoläthern mit Diazoverbindungen sind von K. v. Auwers und E. Borsche[2]) auf drei- und vierfach alkylierte Phenole ausgedehnt worden. Es zeigte sich, daß das Kuppelungsvermögen bei diesen nicht gesteigert ist. Auch andere diesbezügliche Beobachtungen wurden gemacht.

P. Karrer[3]) hat die interessante Tatsache beobachtet, daß bei der Kuppelung von Dibutyl- bzw. Diisamylanilin mit Diazosulfanilsäure jeweilen ein Alkylrest herausgeworfen wird. Statt der dialkylierten Verbindung, $R_2N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.SO_3Na$, erhält man die monoalkylierten Verbindungen, $R.HN.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.SO_3Na$. Karrer stellt anläßlich dieser Beobachtung einige Betrachtungen über den Mechanismus der Diazokuppelung an. Darnach lagert sich das Diazoniumsalz, zum mindesten bei tertiären Aminen, nicht an die konjugierte Doppelbindung des Benzolkerns an, sondern an die Aminogruppe unter Bildung einer „ammoniumsalz"artigen Verbindung. Dann tritt Umlagerung ein unter Bildung des Farbstoffs.

Wie von verschiedenen Seiten nachgewiesen worden ist, läßt sich in gewissen substituierten Verbindungen die Nitromethylaminogruppe, $-N(CH_3)NO_2$, leicht durch Hydroxyl ersetzen, wenn man sie mit Kalilauge erhitzt. Bei dem Dinitro-4, 6-monomethyl-3-anisidin verläuft aber, wie F. Reverdin und A. de Luc[4]) beobachtet haben, die Reaktion anders. Die genannte Gruppe wird nicht durch OH ersetzt, sondern es werden das Methyl der Methoxygruppe und die Nitrogruppe des $N(CH_3)NO_2$ durch Wasserstoffatome substituiert:



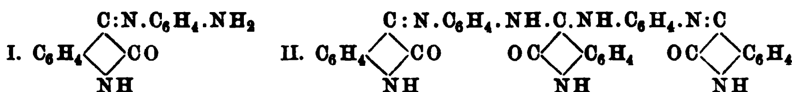
Bei seinen weitergeführten Untersuchungen über Anthranil hat E. Bamberger[5]) nachgewiesen, daß sich Anthranil und Methylanthranil bei der Nitrosierung ganz ähnlich verhalten, indem nicht nur Nitrosoarylhydroxylamine, sondern auch Arylnitramine, $C_6H_4{<}{NH.NO_2 \atop CHO}$ und $C_6H_4{<}{NH.NO_2 \atop CO.CH_3}$, entstehen, welches gleichartige Verhalten eine weitere

[1]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 155 (1914). — [2]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1716. — [3]) Ibid., S. 1398. — [4]) Ibid., S. 56. — [5]) Ibid., S. 537.

Bestätigung der Homologie dieser Basen ist. Die Bildung der Nitramine ist so zu erklären, daß sich das fünfgliedrige Ringsystem unter Bildung der Molekülreste, $CHO . C_6H_4 . N<$ bzw. $CH_3 . CO . C_6H_4 . N<$, öffnet, welche mit den Elementen der salpetrigen Säure zusammentreten.

Wie G. Heller[1]) gefunden hat, verbindet sich das Benzoylanthranil additionell mit Hydrazin und das Additionsprodukt geht bei Einwirkung von Alkali oder Essigsäure in ein Phenylaminochinazolon über. Nach seiner Interpretierung entscheidet diese Beobachtung zugunsten des viergliedrigen Ringes in den Acylanthranilen, $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N.CO.R}$ (CO und N.CO.R durch | verbunden).

Die Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Isatin ist von A. Binz und R. Hueter[2]) untersucht worden. Es entstehen, je nach den Arbeitsbedingungen, in normaler Weise p-Aminophenylimesatin (I) oder ein höher molekulares Produkt Di-(p-aminophenylimesatyl)imesatin (II):



Von Untersuchungen, die sich auf sterische Hinderungen beziehen, ist eine Arbeit von G. Reddelien[3]) zu erwähnen, welche zum Zweck hatte, festzustellen, daß die Affinität einander ähnlicher Verbindungen gegenüber einem zweiten Stoff ungefähr gleich, die Reaktionsgeschwindigkeit mit diesem Stoff dagegen enorm verschieden sein kann, z. B. infolge einer sterischen Hinderung. Es wurde die Reaktion von Benzophenon, p-Tolylphenylketon, o-Tolylphenylketon und Mesitylphenylketon mit Salpetersäure (Nitratbildung) und weiterhin die Reaktion der genannten Ketone mit Anilin u. a. untersucht. Es zeigte sich, daß bei kleinen Affinitätsunterschieden ganz verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten. Der große Einfluß der o-Substitution ist deutlich erkennbar.

G. F. Morrell[4]), welcher die Bildung der Anilide und Amide der Bernsteinsäuren untersucht hat, beobachtete, daß Methylgruppen in der Bernsteinsäure die Geschwindigkeiten und Ausbeuten bei der Amidbildung aus Ester und Ammoniak stark vermindern.

Der Einfluß von Nitrogruppen auf die Reaktionsfähigkeit von Substituenten im Benzolkern wird von J. Kenner[5]) besprochen. Es wird sowohl auf die sterische Hinderung der o-substituierenden Nitro-

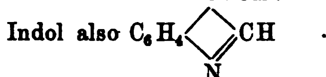
[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1183. — [2]) Ibid., S. 1038. — [3]) Ibid., S. 1462. — [4]) Journ. Chem. Soc. **105**, 2698. — [5]) Ibid., S. 2717.

gruppe als darauf, daß diese Gruppe viele Reaktionen begünstigt, Rücksicht genommen.

Über den sterischen Einfluß der Substituenten in Formaniliden und Formyltoluidin liegt eine physikalisch-chemische Untersuchung von O. Ch. M. Davis und F. W. Rixon[1]) vor.

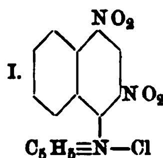
Die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Chloroform und Kaliumhydrat auf Pyrrole und Indole entstehen, sind nach A. Angeli und L. Alessandri[2]) keine wahren Aldehyde, wie man angenommen hat, sondern Oxymethylenverbindungen; die Verbindung aus

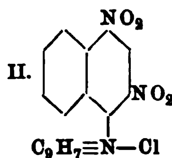




In einer Abhandlung über die Tetrahydropyridine und ihr Verhalten zu Aldehyden, auf deren Einzelheiten und Beweisführung wir nicht eingehen können, haben A. Lipp und E. Windmann[3]) dargetan, daß in den wässerigen Lösungen der Tetrahydropyridine (N-Methyl- und N-Äthyltetrahydropikolin, α, β-Dimethyltetrahydropyridin) nicht die cyklischen Basen, sondern die entsprechenden aliphatischen Aminoketone vorhanden sind, also z. B. $CH_3.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. Nur unter dieser Annahme werden die Umsetzungen dieser Basen verständlich.

In Anschluß zu früheren Untersuchungen über Dinitrodiphenylpyridiniumchlorid haben Th. Zincke und Fr. Krollpfeiffer[4]) das Verhalten des Dinitronaphtylpyridiniumchlorids (I) und Dinitronaphtyl-i-chinoliniumchlorids (II) untersucht. Diese Verbindungen, die aus Dinitrochlornaphtalin und Pyridin bzw. i-Chinolin gewonnen werden, sind sehr reaktionsfähig, und ihre Umwandlungen sind wesentlich übereinstimmend mit denen der entsprechenden Phenylverbindungen. Zwischen der Pyridin- und der i-Chinolinverbindung treten scharfe Unterschiede hervor in ihrem Verhalten gegen Alkali. Aus der letzteren bildet sich eine Karbinolbase, während die Pyridinverbindung im Pyridinring aufgespalten wird.





---

[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 728. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **23**, II, 93. — [3]) Ann. Ch. **409**, 79. — [4]) Ibid. **408**, 285, 314.

Oxydationen.

Eine vierte zusammenfassende Abhandlung über die Einwirkung des **Ozons** auf organische Verbindungen ist von C. **Harries**[1]) veröffentlicht. An diese schließen sich nicht weniger als sieben, ein ganzes Heft der Annalen in Anspruch nehmende Abhandlungen seiner Schüler an, die weitere Beiträge zur Verwendung des Ozons als Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung liefern. R. **Seitz**[2]) hat die Ozonide des Pinens und Cyklohexens und H. **Wagner**[3]) die des Cyklopentens erneuert untersucht. Die Spaltung des Ozonids des Citronellals, welche von F. **Comberg**[4]) untersucht wurde, hat zu neuen und interessanten Produkten geführt und zugleich ergeben, daß das käufliche Citronellal ein Gemisch aus 60 Proz. Rhodinal und 40 Proz. Citronellal ist. Bei der Spaltung des Citronellalozonids wurde in geringer Menge Acetol, $CH_3.CO.CH_2OH$, erhalten, dessen Bildung als eine neue Reaktion bei der Ozonidspaltung zu betrachten ist. Stickstoffhaltige Verbindungen sind noch wenig auf ihr Verhalten gegen Ozon untersucht worden. Das Dimethylpiperidin (von **Hofmann**) und Piperylen wurden diesbezüglich von Fr. **Düvel**[5]) geprüft. Bei der Ozonoxydation des erstgenannten (dessen Konstitution übrigens durch Synthese festgestellt wurde) wurde Dimethylaminobutyraldehyd erhalten:



$$CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2 \longrightarrow OCH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2.$$

G. Fr. **Morrell**[6]) hat die Oxydation des Dihydrocarvylamins, Dihydroterpenylamins und Karvylamins studiert, wobei unter anderem die Lage der doppelten Bindung im Dihydrocarvylamin klargelegt wurde. S. **Smith**[7]) hat in einer Reihe von Versuchen festgestellt, daß verschiedene acylierte Dihydrokarvylamine sich zu den entsprechenden Ketonen oxydieren lassen. Zu dieser Reihe von Arbeiten gehört schließlich noch eine Untersuchung von G. H. **Lénárt**[8]) über die Aldehyde der Pyridin- und Piperidinreihe. Es wurden durch Ozonoxydation des Stilbazols das α-Pyridinaldehyd und aus Benzoylmetanikotin das β-Pyridinaldehyd gewonnen.

Das Verhalten der Phenole und Phenoläther mit ungesättigter Seitenkette gegen Ozon ist von C. **Harries** und R. **Haarmann**[9]) einer erneuerten Prüfung unterzogen. Es lagen in dieser Frage Widersprüche vor, die auch vor Jahren zu Patentstreitigkeiten geführt hatten (Darstellung von Vanillin durch Ozonisierung von i-Eugenol). Es gelang den genannten Forschern nachzuweisen, daß Eugenol, Methyleugenol,

[1]) Ann. Ch. **410**, 1. — [2]) Ibid., S. 21. — [3]) Ibid., S. 29. — [4]) Ibid., S. 40. — [5]) Ibid., S. 54. — [6]) Ibid., S. 70. — [7]) Ibid., S. 82. — [8]) Ibid., S. 95. — [9]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 32; s. auch O. N. **Witt**, Ibid., S. 231, 698; **Harries**, Ibid., S. 410.

Aceteugenol, i-Eugenol usw., mit sehr verdünntem (1 proz.) trockenem Ozon behandelt, die normalen Ozonide geben, um durch Spaltung dieser mit Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung die entsprechenden Aldehyde in guter Ausbeute zu gewinnen. Aus i-Eugenol wurden etwa 71 Proz. Vanillin erhalten.

J. D'Ans und A. Kneip [1]) haben ausführlicher über die Darstellung und Eigenschaften der Perameisensäure und Peressigsäure [2]) berichtet. Jene wurde in 90 proz., diese in 50 proz. Lösung erhalten. Die Verff. haben auch die Oxydation verschiedener Klassen organischer Stoffe durch Peressigsäure untersucht. Die Aldehyde werden glatt und meistens quantitativ zu den entsprechenden Säuren oxydiert. Die Oxydation der primären Amine zu Nitrosokörpern ist eine für die Persäuren charakteristische Reaktion. Es entstehen nur geringe Mengen von Nebenprodukten. Aus den Azokörpern werden Azoxyverbindungen so gut wie quantitativ erhalten. Überhaupt ist die Peressigsäure ein sehr bequemes und sauber arbeitendes Oxydatiosmittel.

Das Benzoperoxyd, dessen Eigenschaften und Verhalten ist Gegenstand einer monographischen Behandlung von L. Vanino und F. Herzer [3]).

Wie C. Neuberg und C. Tominaga [4]) gefunden haben, wird Bernsteinsäure und Krotonsäure von Wasserstoffperoxyd und Ferrosulfat zu Acetaldehyd oxydiert. Dieser Aldehyd bildet sich in gleicher Weise aus Fumarsäure, Maleinsäure, Glycerinsäure und Weinsäure [Neuberg und Olga Rubin [5])], sowie aus Äthylenglykol, und bei Einwirkung von Säure und Natriumnitrit auf Äthylendiamin, Serin und i-Serin [Neuberg und B. Rewald [6])]. Dasselbe Agens führt die aliphatischen und aromatischen Sulfosäuren unter Abspaltung der Sulfogruppe und gleichzeitiger Oxydation in Aldehyde über [J. A. Mandel und C. Neuberg [7])].

H. R. Le Sueur und J. Ch. Withers [8]) haben die Produkte bestimmt, welche beim Schmelzen der Dioxystearinsäure und Dioxybehensäure mit Kaliumhydroxyd entstehen, und ziehen aus diesen Versuchen Schlußfolgerungen über den Mechanismus der Alkalischmelze.

Die Oxydation der Kumarine bzw. der Oxyzimtsäuren mit Persulfaten in alkalischer Lösung verläuft, wie G. Bargellini und Lydia Monti [9]) fanden, analog der der Phenole. Es tritt ein Hydroxyl in p-Stellung zu dem schon vorhandenen ein oder, wenn diese besetzt ist, in o-Stellung. Aus gewöhnlichem Kumarin wurde 5-Oxykumarin, aus 4-Methoxykumarin 4-Methoxy-5-oxykumarin erhalten.

---

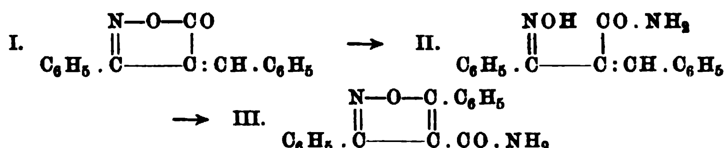
[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1136. — [2]) Vgl. D'Ans und Frey, dieses Jahrb. XXIV, S. 160 (1914). — [3]) Arch. Pharm. **253**, 346. — [4]) Biochem. Zeitschr. **67**, 71. — [5]) Ibid., S. 77. — [6]) Ibid., S. 127. — [7]) Ibid. **71**, 180. — [8]) Journ. Chem. Soc. **105**, 2800. — [9]) Gazz. chim. **45**, I, 90.

Die Oxydation einiger gesättigter alicyklischer Verbindungen mit Salpetersäure (1, 2) ist von S. Nametkin und A. Rushenzowa[1]) untersucht worden. Es entstehen zweibasische Säuren unter Spaltung des Ringsystems, ohne Bildung von Naphtensäuren. Aus Cyklohexylkarbinol und Hexahydrobenzaldehyd bildet sich Adipinsäure; aus Cyklopentylkarbinol und dem entsprechenden Aldehyd Glutarsäure. Cyklobutylkarbinol gibt Bernsteinsäure. Die entsprechenden Karbonsäuren werden nicht verändert.

R. Behrend hat zusammen mit R. Zieger[2]) eine dritte Abhandlung über die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung veröffentlicht.

Das Merkuriacetat hat sich nach J. Gadamer[3]) als ein sehr geeignetes Oxydationsmittel in der Alkaloidchemie erwiesen und dies sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht. Das gebildete schwerlösliche Merkuroacetat läßt sich direkt sammeln und wägen. Zur Untersuchung kamen Alkaloide der Apomorphin- und Hydroberberinreihe, sowie Laudanosin und Papaverin.

Ausgehend von einer früheren Beobachtung über die begünstigende Wirkung des Benzaldehyds bei der Oxydation eines Benzalpyrazolons hat M. Betti[4]) das Verhalten des Benzalphenylisoxazolons (I) untersucht. Beim Kochen in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Sauerstoff und Zusatz von Benzaldehyd geht es in Diphenylisoxazolonkarbonsäureamid (III) über. Als Zwischenprodukt bildet sich offenbar das Oxim des Benzalbenzoylessigsäureamids (II), das dann unter Ringschließung oxydiert wird.



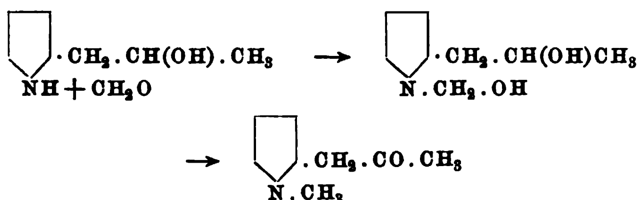
Wie Betti und L. Alessandri[5]) fanden, verhält sich das Benzalmethylisoxazolon ganz ähnlich. Auch die Isoxazolone, welche Anis- und Zimtreste enthalten, werden in gleicher Weise oxydiert [Betti und S. Berlingozzi[6])].

Das Orcin liefert in alkalischer Lösung durch Luftoxydation einen orangeroten Körper, der, wie F. Henrich, W. Schmidt und S. Rossteutscher[7]) fanden, ein Ditolyloxychinon, $(OH)_2(CH_3)C_6H_2 . C_6H(:O)_2(CH_3)(OH)$, ist. Es geht bei Reduktion mit schwefliger Säure

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1540. — [2]) Ann. Ch. **410**, 337. — [3]) Arch. pharm. **253**, 274. — [4]) Gazz. chim. **45**, I, 362; II, 151. — [5]) Ibid., I, 462. — [6]) Ibid., II, 44. — [7]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 483.

in Pentaoxyditolyl über. Unter ähnlichen Bedingungen erhielt M. Nierenstein[1]) aus Pyrogallol ein Hexaoxytriphenochinon, $O:C_6H_2(OH)_2:C_6H_2(OH)_2:C_6H_2(OH)_2:O$.

K. Hess, F. Merck und Cl. Uibrig[2]) haben die Untersuchungen über die Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine der Pyrrolidin- und Piperidinreihe fortgesetzt. Bei Einwirkung von Formaldehyd auf Pyrrolidylpropanol war das Hygrin erhalten worden. So eigentümlich es auch erscheint, wirkt das Formaldehyd hier oxydierend. Es bildet sich zunächst eine aldehydammoniakartige Verbindung. Bei höherer Temperatur erfolgt die Oxydation der Karbinolgruppe unter gleichzeitiger Reduktion von $=N.CH(OH)$ zu $=N.CH_3$.



Auch an anderen Beispielen wird die oxydierende Wirkung des Formaldehyds klargelegt.

Reduktionen.

Außer den katalytischen Hydrierungen, die unter „Katalyse" besprochen werden, sind folgende Untersuchungen über Reduktionsvorgänge hier zu berücksichtigen. Sie beziehen sich auf die Wirkung reduzierender Mittel verschiedenster Art. Bemerkenswert ist speziell E. Fischers Beobachtung, daß Arylsulfamide durch Jodwasserstoff glatt in Merkaptane überführbar sind.

Widersprechende Angaben über das Verhalten des Acetaldehyds bei Einwirkung von Magnesiumamalgam veranlaßten R. Ciusa und A. Milani[3]) den Vorgang näher zu untersuchen. Sie erhielten (in Ätherlösung) als Hauptprodukt Butylen-2, 4-glykol, $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2OH$, und daneben auch Butylen-2, 3-glykol, $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$. Ebenso wurde aus Propionaldehyd neben viel 2-Methylpentylenglykol in geringer Menge Hexylen-3, 4-glykol, $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.CH_3$, gewonnen. Benzaldehyd liefert Hydrobenzoin und i-Hydrobenzoin. Es findet also tatsächlich auch bei den Aldehyden eine der Pinakonbildung aus Ketonen entsprechende Reaktion statt.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1217. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1886; siehe auch K. Hess und Cl. Uibrig, ibid., 1974. — [3]) Gazz. chim. **45**, I, 80.

Eine Reihe umfassender Untersuchungen über die Reduktion des Benzophenons und der substituierten Benzophenone bei Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel (Magnesiumamalgam, Aluminiumamalgam, Natrium und Methylalkohol, Zinkstaub in alkalisch-alkoholischer Lösung) ist von J. Boeseken und W. D. Cohen[1]) ausgeführt. Es bilden sich Benzhydrol und Benzpinakon in wechselnden Verhältnissen. Außerdem kann noch Diphenylmethan entstehen. Die Bildung von Benzhydrol oder Pinakon ist wesentlich von der Reaktion der Lösung abhängig. In saurer Lösung entsteht nur Pinakon, während eine basische Reaktion der Lösung die Bildung des Hydrols begünstigt. Das direkte Reduktionsprodukt ist wohl in allen Fällen das halbe Pinakonmolekül, welches sich entweder zu Pinakon polymerisiert oder (in alkalischer Lösung) ein Gemisch von Hydrol und Benzophenon liefert. Es wurde auch der Einfluß substituierender Gruppen auf den Verlauf der Reaktion untersucht. Einige Gruppen (Methyl, Methoxyl) begünstigen in geringem Maße die Pinakonbildung, andere (Halogen) die Hydrolbildung.

Die Hydrierung des 4-Oxypyridins und 4-Aminopyridins zu den entsprechenden Piperidinverbindungen vermittels Natrium und Alkohol ist B. Emmert und W. Dorn[2]) gelungen. Im letzteren Falle findet ein teilweiser Zerfall des Moleküls in Piperidin und Ammoniak statt.

Die Ansicht, daß die Reduktion aromatischer Nitrokörper in saurer Lösung direkt zu Aminen führt, trifft nach einer Mitteilung von W. Krösche[3]) nicht durchweg zu. Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf p-Nitrobenzoesäureester erhält man ein Gemisch von Hydrazo- und Aminobenzoesäureester.

Zur Vervollständigung der früheren Untersuchungen Fr. Fichters[4]) über die elektrolytische Reduktion der Rhodanverbindungen haben Fichter und R. Schonlau[5]) auch das m-Nitrorhodanbenzol der Reduktion unterworfen. Es bilden sich je nach den Bedingungen 3, 3′-Diaminodiphenyldisulfid und m-Rhodanazoxybenzol. Bei Kupferkathoden wird auch hier nur die Nitrogruppe angegriffen und die Rhodangruppe bleibt erhalten.

Vergleichende Versuche über die elektrolytische Hydrierbarkeit ungesättigter aliphatischer Säuren sind von U. Pomilio[6]) angestellt worden. Sie hängt sowohl von der Natur der Säuren als vom Lösungsmedium ab.

A. Gutmann hat früher gefunden, daß normales Diazobenzolnatrium von tertiärem Natriumarsenit zu Benzol und Stickstoff

---

[1]) Koninkl. Akad. van Wetensch., Amsterdam. Proz. **16**, 91, 849, 962; Zentralbl. **1**, 1375, 1376, 1377 (1915). — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 687. — [3]) Arb. a. d. Pharm. Inst. d. Univers. Berlin **11**, 95; Zentralbl. **86**, II, 1186 (1915). — [4]) Dieses Jahrb. XXI, S. 188 (1911). — [5]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1150. — [6]) Z. Elektroch. **21**, 444.

reduziert wird. Er hat jetzt[1]) diese Einwirkung auf aliphatische Diazoverbindungen untersucht und gefunden, daß Diazomethan und Diazoessigester keine Oxydation des Arsenits zu Arsenat bewirken, daß dagegen Nitrosomethylurethan, aus welchem durch Einwirkung von Alkali als Zwischenprodukt Diazomethan-Alkali, $CH_3.N:N.ONa$, sich bildet, stürmisch mit dem Arsenit unter Bildung von Arsenat, Stickstoff und Methan zersetzt wird. Er knüpft hieran Betrachtungen über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen.

Nach einer bemerkenswerten Beobachtung von E. Fischer[2]) werden die Arylsulfamide von rauchender Jodwasserstoffsäure glatt und rasch zu Merkaptanen reduziert, also für das Toluolsulfamid nach folgender Gleichung:

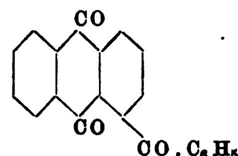


$$CH_3.C_6H_4.SO_2.NH_2 + 7\,HJ = CH_3.C_6H_4.SH + NH_4J + 6\,J + 2\,H_2O.$$

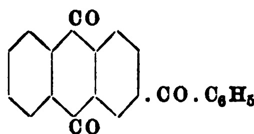
Wie das Amid verhalten sich auch die Derivate des Anilins, Glykokolls, Tyrosins usw. Es liegt hier eine neue Methode vor, aktive Aminosäuren aus ihren Arylsulfoderivaten nicht allein in ausgezeichneter Ausbeute, sondern auch in optisch ziemlich reinem Zustande zu gewinnen. Dagegen werden Toluolsulfosäure selbst und ihre ätherartigen Derivate nicht von Jodwasserstoff unter gleichen Bedingungen angegriffen.

Eine Lösung von Schwefel in Schwefelalkali wird von A. Cobenzl[3]) als geeignetes Reduktionsmittel empfohlen nicht nur bei der Herstellung von Nitraminen aus Dinitrokohlenwasserstoffen, sondern auch zur Reduktion von Azofarbstoffsulfosäuren in wässeriger Lösung, wobei die entsprechenden Diamine leicht erhalten werden.

A. Schaarschmidt[4]), der mit der Darstellung und Untersuchung der Benzoylanthrachinone beschäftigt war, hat gefunden, daß die α- und β-Verbindungen:



1-Benzoylanthrachinon



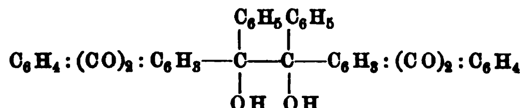
2-Benzoylanthrachinon

sich gegen saure Reduktionsmittel ganz verschieden verhalten. Diese letzteren liefern hierbei in der Hauptsache ungefärbte Anthranolderivate. Aus jenem bilden sich aber blaue bis blauviolette Reduktionsprodukte. Ihre Konstitution ist noch nicht sicher klargestellt worden. Schaarschmidt nimmt aber an, daß die Reduktion unter Verknüpfung zweier

---

1) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 59. — 2) Ibid., S. 98. — 3) Chem. Z. **39**, 859. — 4) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 831, 973.

Moleküle der Benzoylanthrachinone und Bildung zweier Hydroxylgruppen nach Art der Pinakonreaktion vor sich gegangen ist, etwa in folgender Weise:



Durch Reduktion des Dehydro-β-naphtolsulfons mit Zink, Eisessig und Salzsäure hat O. Hinsberg[1]) eine Verbindung erhalten, die sich als β-Oxy-α, β-naphtyläther, $C_{10}H_6(OH).O.C_{10}H_7$, erwiesen hat.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß R. Willstätter, nachdem durch das eingehende Studium des Chlorophylls in bezug auf Zusammensetzung, chemische Eigenschaften und Bestimmung die Grundlage zur näheren Untersuchung des Assimilationsapparates der grünen Gewächse gelegt worden ist, an die Erforschung des Verlaufs der Assimilationsreaktion selbst gegangen ist. Seine zusammen mit A. Stoll[2]) ausgeführten Untersüchungen haben zu Ergebnissen geführt, welche zeigen, daß außer dem Chlorophyll ein anderer innerer Faktor an dem Assimilationsvorgang beteiligt ist, und zwar sind sie nur unter der Annahme zu verstehen, daß zwei verschiedenen Gesetzen gehorchende Faktoren bei der Assimilation zusammenwirken. Der zweite Faktor ist enzymatischer Natur und spielt sich wahrscheinlich ab an der Berührungsschicht der Chloroplasten mit dem Plasma. Die Aufgabe des Enzyms mag es sein, den Zerfall eines aus Chlorophyll und Kohlensäure gebildeten Zwischenproduktes unter Abgabe von Sauerstoff zu bewirken.

Hydrolyse.

Besonders wichtige Untersuchungen über hydrolytische Vorgänge sind im Berichtsjahre nicht ausgeführt worden.

Eine umfassende kinetische Studie über Esterverseifung durch Alkalien, wobei die Äthylester der Phtalsäure als Versuchsobjekt dienten, ist von R. Wegscheider und W. v. Amann[3]) veröffentlicht worden. Auch der entgegengesetzte Vorgang, die Esterbildung aus Säure (Phtalsäure) und Alkohol mittels Chlorwasserstoff, ist von ihnen[4]) eingehend untersucht worden. Die Versuche entsprangen dem Bedürfnis, zu ermitteln, in welcher Weise am zweckmäßigsten Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung aromatischer Dikarbonsäuren und der Verseifung ihrer Ester behufs der Erforschung des Konstitutionseinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden können. Sie beschränkten sich vorläufig auf den angegebenen einfachen Fall.

---

[1]) Journ. pr. Ch. [2] **91**, 307; Ber. D. Chem. Ges. **48**, 2092. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1540. — [3]) Monatsh. Ch. **36**, 549. — [4]) Ibid., S. 633.

Bei der Einwirkung von aktiviertem Magnesium auf halogensubstituierte Säureester bilden sich auch freie Säuren. Wie J. Salkind[1]) gefunden hat, bewirkt das Magnesium und auch Magnesiumjodidätherat eine Verseifung der Ester, die doch nie vollständig ist.

Die Hydratationskonstanten einiger Säureanhydride sind von P. E. Verkade[2]) bestimmt worden.

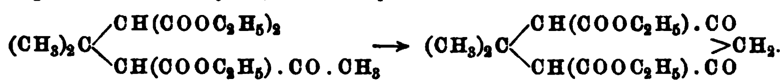
Bei der Acetolyse verschiedener Kohlenhydrate (Zellulose, Stärke, Maltose, Laktose) mittels Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Acetylbromid haben S. Born und J. M. Nelson[3]) einige neue Acetylverbindungen der Zuckerarten erhalten.

Ringschließungen und Ringsprengungen.

Einige neue Ringschließungsreaktionen, die zur Bildung heterocyklischer Verbindungen führen, sind im Berichtsjahre entdeckt worden. Ein besonderes Interesse kommt den Untersuchungen von Grüttner und Wernik zu. Sie haben eine allgemeine Methode erfunden zur Gewinnung cyklischer Verbindungen, welche neben Kohlenstoff Phosphor, Arsen, Silicium oder mehrwertige metallische Elemente als Glieder der ringförmigen Verkettung enthalten. Auch Bygdén hat organische Siliciumderivate dargestellt, in denen das Silicium sich sicher in cyklischer Verkettung befindet.

I. Kohlenstoffringe.

Cyklohexan-, Cyklohexen- und Cyklobutenderivate sind von J. Scheiber und F. Meisel[4]) aus den Additionsverbindungen des i-Propylidenmalonesters, i-Propylidenacetessigesters und analoger Verbindungen mit Diacylmethanen dargestellt worden. Aus dem α-Acetyl-β,β-dimethylpropantrikarbonsäureester, welcher aus i-Propylidenmalonester und Acetessigester entsteht, bildet sich beim Erwärmen unter Alkoholabgabe 1,1-Dimethyl-3,5-diketocyklohexan-2,6-dikarbonsäureester:

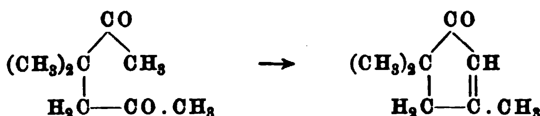


$$(CH_3)_2C\begin{cases} CH(COOC_2H_5)_2 \\ CH(COOC_2H_5).CO.CH_3 \end{cases} \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{cases} CH(COOC_2H_5).CO \\ CH(COOC_2H_5).CO \end{cases}\!\!>CH_2.$$

Die Umwandlung des Trimethyläthylens in Trimethylcyklopentenon unter Vermittelung des Amylennitrosats und des Amylennitrolacetessigesters wurde schon im Jahre 1902 von O. Wallach gemeinschaftlich mit J. Rechenberg durchgeführt. Über diese Reaktionsfolge hat Wallach[5]) jetzt eine ausführlichere Mitteilung gemacht. Die Acetessigesterverbindung erleidet zunächst die Ketonspaltung, das entstandene

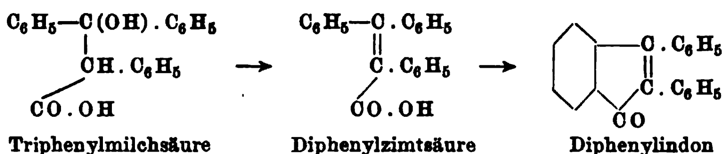
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 692. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**, 79. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1763. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 238. [5]) Ann. Ch. **408**, 202.

Oxim hydrolysiert sich aber zum zugehörigen Diketon, welches dann Selbstkondensation erleidet:



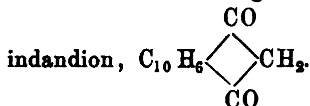
Die Bildung von Furanring ist hier ausgeschlossen, weil bei einem zweifachsubstituierten 1,4-Diketon, wie dem angeführten, eine vorhergehende Enolisierung nicht möglich ist.

Wie R. de Fazi[1]) gefunden hat, bilden sich durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure) auf die β-Phenylmilchsäuren Indone. Aus β-Triphenylmilchsäure stellte er das Diphenylindon, aus α-Äthyl-β-diphenylmilchsäureester das α-Äthyl-β-phenylindon dar. Intermediär bilden sich die entsprechenden Zimtsäuren.

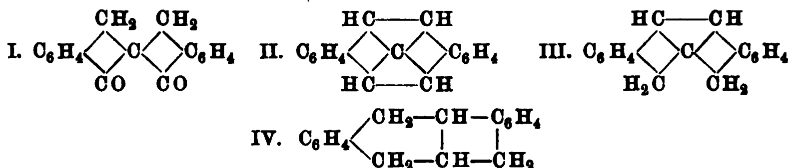


Triphenylmilchsäure Diphenylzimtsäure Diphenylindon

Aus dem 1,2-Naphtalindikarbonsäureester erhielt F. Noto[2]) durch Kondensation mit Essigester bei Gegenwart von Natrium das 1,2-Naphtindandion,



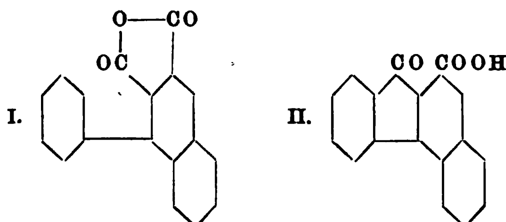
Das Verhalten des Bishydrindon-β,β'-spirans (I) bei der Reduktion ist von H. Leuchs und L. Lock[3]) untersucht worden. Es bilden sich sowohl bei Behandlung desselben mit Zinkamalgam und Salzsäure als mit Jodwasserstoff verschiedene Produkte, deren Bildung durch Eintreten neuer Kohlenstoffringe zu erklären ist. Bei Verwendung von Jodwasserstoff wurden drei Kohlenwasserstoffe, $C_{17}H_{12}$, $C_{17}H_{14}$ und $C_{17}H_{16}$, erhalten, deren Konstitution die Verff. durch die Formeln II, III und IV ausdrücken:



[1]) Atti R. Accad. dei Lincei [5] **24**, I, 439; Gazz. chim. **45**, I, 552, II, 143. — [2]) Gazz. chim. **45**, II, 126. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1432.

Die letztangeführte Verbindung, $C_{17}H_{16}$, würde also ein aus Tetrahydronaphtalin und Hydrinden in β,β- und α,β-Stellung kondensiertes neues Ringsystem darstellen.

A. Schaarschmidt[1]) hat das 1-Phenyl-2,3-naphtalindikarbonsäureanhydrid (I) der Einwirkung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid ausgesetzt. Die Versuche gaben das überraschende Resultat, daß der Kohlenwasserstoff überhaupt nicht in Reaktion tritt, sondern es entsteht ausschließlich Allochrysoketonkarbonsäure (II):



Die Reaktion stellt ein Beispiel einer intramolekularen Friedel-Craftschen Reaktion bei Säureanhydriden vor.

II. Sauerstoff oder Schwefel enthaltende Ringe.

Obgleich die β-Laktone als Zwischenprodukte bei mehreren Reaktionen angenommen werden, ist nur eine geringe Anzahl derselben im freien Zustande bekannt. Es ist Hj. Johansson[2]) gelungen, das einfache β-Butyrolakton aus β-Brombuttersäure mittels Sodlösung zu isolieren.

Ausgehend von α-Acetyl-β-methylglutakonsäureäthylester haben L. A. Jordan und J. F. Thorpe[3]) Kumarinderivate gewonnen. Solche erhielten auch H. Leuchs und R. Sperling (†)[4]) aus dem aus Acetondikarbonsäureester durch Natriumkondensation gebildeten Phloracetophenon-3,ω-dikarbonsäureester, $C_6H(OH)_3(CO_2C_2H_5)(CO.CH_2.CO_2C_2H_5)$, durch Acetylieren.

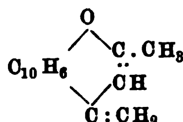
Durch Kondensation zwischen Orcin und Acetylaceton haben J. N. Collie und G. N. White[5]) zwei Verbindungen, $C_{12}H_{12}O_2$, erhalten, die beide Oxydimethylmethylen-γ-benzopyranole sind und folgende Formeln besitzen:



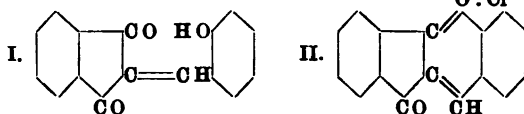
[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1826. — [2]) Ibid., S. 1262. — [3]) Journ. Chem. Soc. **107**, 387. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 135. — [5]) Journ. Chem. Soc. **107**, 369.

Während Methylacetessigester sich mit Phenolen zu Kumarinen kondensiert (Pechmanns Kumarinsynthese), liefert Benzylacetessigester unter gleichen Umständen nur Benzo-γ-pyrone. S. Jacobson und B. Ghosh[1]) stellten durch Kondensation desselben mit Resorcin, m-Kresol, Pyrogallol, Orcin, α-Naphtol u. a. die entsprechenden Benzo-γ-pyrone dar.

Wie die m-Diphenole kondensiert sich auch α-Naphtol mit Acetyl- und Benzoylaceton zu α-Naphtopyranolen. Solche Verbindungen wurden von B. N. Ghosh[2]) dargestellt, z. B. 2-Methyl-4-methylen-1, 4-naphtopyranol:

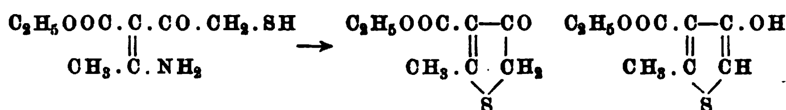


Auch bei der Kondensation aromatischer Oxyaldehyde mit Diketohydrinden bilden sich Pyranole. S. G. Sastry und B. N. Ghosh[3]) erhielten z. B. aus Diketohydrinden und Salicylaldehyd zunächst ein Keton (I), welches durch Chlorwasserstoff in Ketoindenpyranolanhydrohydrochlorid (II) übergeht:

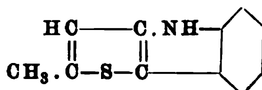


Beiträge zur Kenntnis der Kumarinkondensation aus Acetessigester u. a. mit Phenolen liefert eine Untersuchung von B. B. Dey[4]).

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen über den α-Chloracetyl-β-aminokrotonsäureester haben E. Benary und A. Baravian[5]) dessen Verhalten zu Kaliumsulfid geprüft. In alkoholischer Lösung erfolgt die Umsetzung schon in der Kälte. Es bildet sich aus dem unbeständigen Merkaptan unter Ammoniakspaltung ein Oxymethylkarbonsäureäthylester:

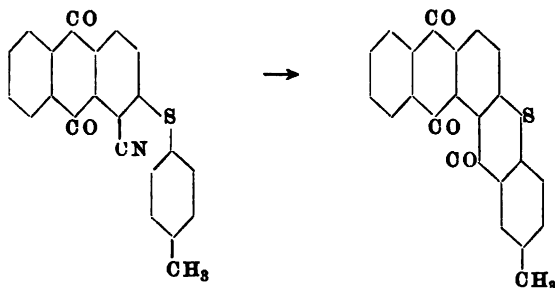


Der Ester, welcher sich nicht glatt verseifen läßt, ist sehr reaktionsfähig. Er unterliegt Selbstkondensation und kondensiert sich mit Formaldehyd, Phenylhydrazin u. a. In letzterem Falle bildet sich eine Karbonsäure(ester), die durch Kohlensäureabgabe in Indolthiotolen übergeht:



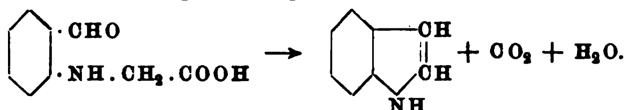
[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 424. — [2]) Ibid., S. 739. — [3]) Ibid., S. 1442. — [4]) Ibid., S. 1606. — [5]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 563.

Im Bericht des vorigen Jahres wurde eine neue Methode von A. Schaarschmidt[1]), cyklische Ketone, speziell Anthrachinonakridone, darzustellen, erwähnt. Ausgehend von aromatischen o-Halogennitrilen. hat er[2]) dieselbe unter Vermittelung der o-Cyanthioäther auch zur Gewinnung von Thioxanthone der Anthrachinonreihe angewandt, z. B.:

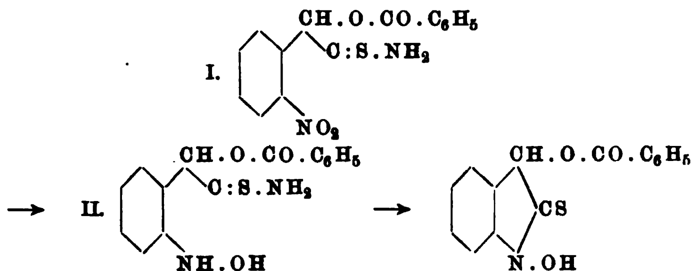


III. Stickstoff enthaltende Ringe.

Eine einfache „rationelle" Indolsynthese haben wir W. Gluud[3]) zu verdanken. Vom o-Nitrobenzaldehyd aus läßt sich das o-Aldehydophenylglycin in einfachen Operationen in Form seines Oxims darstellen. Das Oxim wird dann mit schwefliger Säure zersetzt, wobei der Aldehyd in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit gewonnen wird. Mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erfolgt der Ringschluß zu Indol außerordentlich glatt:



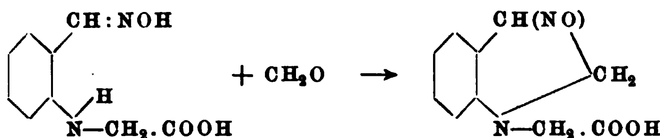
Aus dem o-Nitrobenzoylmandelsäurethioamid (I) erhielt A. Albert[4]) bei Reduktion (mit Schwefelwasserstoff) das Thioamid der o-Hydroxylaminobenzoylmandelsäure (II), welches leicht durch Schütteln mit Salzsäure unter Ringschluß N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol (III) liefert:



[1]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 173 (1914). — [2]) Ann. Ch. 409, 59. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 420. — [4]) Ibid., S. 474.

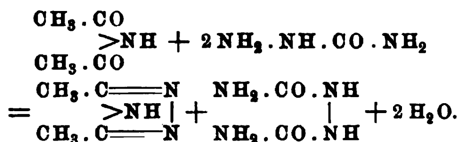
E. Immendörfer[1]) hat eine Reihe Hippurylmalonester dargestellt und gefunden, daß sie sämtlich, nach der von Gabriel[2]) gefundenen Reaktion, in Pyrrolonderivate übergehen.

Eine neue Klasse cyklischer Stickstoffverbindungen hat W. Gluud[3]) aus o-Aldehydophenylglycin bzw. seinem Amid durch Überführung in Oxim und Einwirkung von Aldehyden erhalten. Die einfachste Verbindung, die bei Einwirkung von Formaldehyd entsteht, bildet sich wohl nach der Gleichung:



Ähnliche Kondensationsprodukte bilden sich bei Anwendung von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Glyoxal, Benzaldehyd, Furfurol und Zimtaldehyd. Die Reaktion scheint also allgemeiner Natur zu sein.

Bei seinen im Bericht des vorigen Jahres[4]) erwähnten Untersuchungen über sekundäre Amide beobachtete K. Brunner, daß das Diacetamid mit Semikarbazidhydrochlorid schon bei Zimmertemperatur in wässeriger Lösung unter Abscheidung von Hydrazodikarbonamid Dimethyltriazol liefert:



Diese Reaktion ist, wie Brunner[5]) gefunden hat, allgemeiner Natur, wenn sie auch bei verschiedenen sekundären Amiden mit verschiedener Leichtigkeit stattfindet. So wurde Diphenyltriazol beim Zusammenschmelzen von Dibenzamid mit dem Semikarbazidsalz erhalten. Besonders gute Ausbeuten an Dipropyltriazol erhielt W. Miller[6]) aus n-Dibutyramid.

Eine neue Methode zur Darstellung substituierter Oxytriazole haben B. Oddo und E. Ferrari[7]) in der Kondensation von Aldehyden mit symmetrischem Diphenylkarbazid gefunden. Es bilden sich bei Gegenwart von Natriumacetat Derivate des 1-Phenyl-1, 2, 4-triazolons-3 (I) bzw. des tautomeren 1-Phenyl-3-oxy-1, 2, 4-triazols (II):

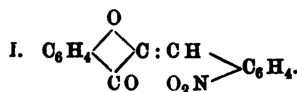


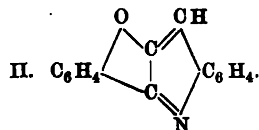
[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 605. — [2]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 171 (1914). — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 425. — [4]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 156 (1914). — [5]) Monatsh. Ch. **36**, 509. — [6]) Ibid. **36**, 929. — [7]) Gazz. chim. **45**, I, 238.

Die Versuche, Derivate des Pentazols, N_5H, also Verbindungen mit einem aus fünf Stickstoffatomen bestehenden Ringe darzustellen, waren bisher stets erfolglos. J. Lifschitz[1]) will auf einem neuen Wege, nämlich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrazolnitril, die Synthese von Pentazolen tatsächlich erreicht haben, z. B. Pentazidoessigsäurehydrazidin, $\overset{N=N}{\underset{N=N}{|}}\!\!>N.CH_2.C\!\!\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH.NH_2\end{smallmatrix}$. Bei Nachprüfung dieser Untersuchungen haben aber Th. Curtius, A. Darapsky und E. Müller[2]) gefunden, daß die Beobachtungen Lifschitz' und die daraus gezogenen Folgerungen auf Irrtum beruhen. Von einer Pentazolsynthese kann keine Rede sein. Die beschriebenen Verbindungen sind Tetrazinderivate, z. B. die obengenannte Verbindung ist das Bisdiammoniumsalz des Ditetrazyldihydrotetrazins,

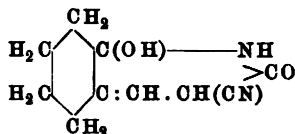


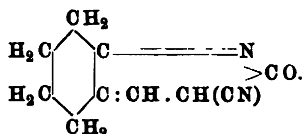
Durch Kondensation von Kumaranon und o-Nitrobenzaldehyd bildet sich das o-Nitrobenzalkumaranon (I). Es ist R. Stoermer und E. Barthelmes[3]) gelungen, dasselbe mittels Natriumhydrosulfit in alkoholischer Lösung zu reduzieren und zugleich eine innere Kondensation herbeizuführen. Die erhaltene Substanz (II) enthält ein neues N–O haltiges Ringsystem. Sie entspricht dem Chindolin und Thiochindolin und kann Kumarinolin genannt werden:





H. K. Sen-Gupta[4]) erhielt bei der Kondensation von Oxymethylenketonen mit Cyanamiden Chinolone. Aus Oxymethylencyklohexanon und Cyanacetamid, bei Gegenwart von Diäthylanilin, bilden sich folgende zwei Verbindungen:





Auf die fortgesetzten Arbeiten T. B. Johnsons[5]) über Pyrimidinsynthesen (Pyrimidinaldehyde, Ketopyrimidine) sei hier nur hingewiesen.

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 410. — [2]) Ibid., S. 1614. — [3]) Ibid., S. 62. — [4]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1347. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2144, 2151.

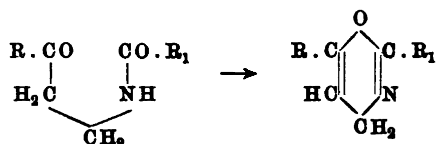
Über die Darstellung und Eigenschaften des Methyldioxytriazins, welches bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetylbiuret entsteht[1]), hat A. Ostrogovich[2]) jetzt genauere Angaben mitgeteilt.

Das früher beschriebene symmetrische Diaminotetrazin,



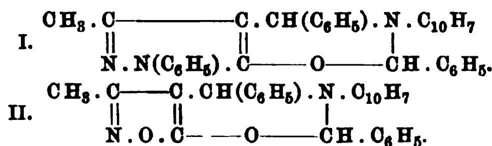
haben G. Ponzio und C. Gastaldi[3]) auch aus dem Bikarbonat des Aminoguanidins durch Erhitzen unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft erhalten.

Wie S. Gabriel in einer Reihe von Abhandlungen nachgewiesen hat, kondensieren sich die Acylderivate von α-Aminoketonen unter dem Einfluß des Phosphorpentachlorids zu fünfgliedrigen Oxazolen. Er[4]) hat jetzt gefunden, daß die Acylderivate der β-Aminoketone unter gleichen Umständen Metoxazine (Pentoxazole) liefern:



Diese hexacyklischen Basen sind weit unbeständiger als die pentacyklischen Oxazole. Sie nehmen schon beim Erwärmen ihrer Chlorhydrate die Elemente des Wassers auf, wobei sich der Ring öffnet. Es bilden sich acylierte ungesättigte Aminoalkohole, die aber unter Umlagerung in die als Ausgangsmaterial benutzten acylierten Aminoketone übergehen.

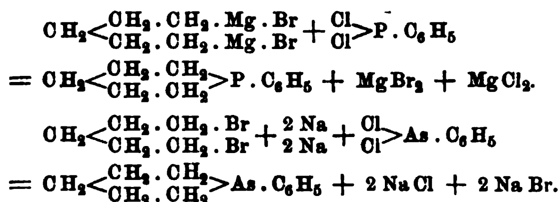
Es ist früher gezeigt worden, daß β-Naphtol mit primären Aminen und Aldehyden Naphtooxazine liefern. M. Betti[5]) hat gefunden, daß Methylphenylpyrazolon wie auch Methylisoxazolon in analoger Weise Pyrazooxazine bzw. Oxazooxazine geben, zwei neue Arten von bisheterocyklischen Verbindungen mit naphtalinoider Bindung. So bilden sich aus Methylphenylpyrazolon, Benzaldehyd und β-Naphtylamin Methyltriphenyl-β-naphtylpyrazooxazin (I) und aus Benzalmethylisoxazolon mit denselben Verbindungen Methyldiphenyl-β-naphtyloxazooxazin (II):



[1]) Dieses Jahrb. XXI, S. 208 (1911). — [2]) Gazz. chim. **44**, II, 562. — [3]) Ibid. **45**, I, 181. — [4]) Ann. Ch. **409**, 305. — [5]) Gazz. chim. **45**, II, 75.

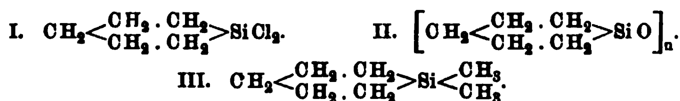
IV. Andere Elemente enthaltende Ringe.

Eine bemerkenswerte Erweiterung hat das Gebiet der heterocyklischen Systeme erhalten durch die Untersuchungen von G. Grüttner und M. Wiernik [1]), denen die Darstellung von 5-, 6- und 7gliedrigen Ringsystemen, die außer Kohlenstoff ein Atom der Elemente Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Silicium, Zinn, Blei oder Thallium enthalten. Vorläufig berichten sie über 6gliedrige heterocyklische Systeme, die aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Atom Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismut bestehen. Sie werden aus 1, 5-Dibrompentan durch Umsetzung seiner Magnesiumverbindung mit den Halogeniden der genannten Elemente oder durch Herausnahme der Halogene gewonnen. Die dritte für den Ringschluß nicht in Betracht kommende Valenz des Phosphors usw. wurde von der Beteiligung an der Reaktion dadurch ausgeschlossen, daß Monoalkyldihalogenide vom Typus $R . PHal_2$ zur Verwendung gelangten. Die Synthese wird durch folgende Formeln wiedergegeben:



Die so erhaltenen Verbindungen sind also einerseits Analoga der N-substituierten Piperidine, andererseits gemischte Phosphine, Arsine usw., denen sie sich in ihrem chemischen Verhalten in weitgehendem Maße anschließen.

Bei seinen Untersuchungen über Organosiliciumverbindungen ist es A. Bygdén [2]) gelungen, Körper zu gewinnen, die sicher ein Siliciumatom in heterocyklischer Verkettung enthalten. Ausgehend von 1, 5-Dibrompentan und Siliciumchlorid erhielt er mittels der Grignardschen Reaktion ein Cyklopentamethylensiliciumdichlorid (I.), durch Hydrolyse desselben ein (wahrscheinlich polymeres) Cyklopentamethylensilicon (II.) und durch Ersatz der Chloratome durch Methyle ein Siliciumkohlenwasserstoff, Dimethylcyklopentamethylensilican (III), das dem 1, 1-Dimethylhexahydrobenzol entspricht:



[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1473. — [2]) Ibid., S. 1236.

Reaktionen mit Hilfe metallorganischer Verbindungen.

Zahlreich sind wiederum die Arbeiten, bei denen die Organomagnesiumverbindungen zu präparativen Zwecken zur Anwendung gekommen sind.

Neu ist die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Nitrosoverbindungen. Die Analogie zwischen der Nitroso- und der Karbonylgruppe ließ erwarten, daß die Reaktion hier zu homologen Hydroxylaminen führen würde:



$$R.N:O + BrMgR_1 \longrightarrow R.N(OMgBr).R_1 \longrightarrow R.N(OH).R_1.$$

H. Wieland und A. Roseeu[1]) fanden, daß dieses Stadium meistens überschritten wird. Man erhält sogleich sekundäres Amin und Alkohol bzw. Phenol. Bei der Synthese des Diphenyl- und Ditolylhydroxylamins verlief die Reaktion nach Wunsch.

Die Acetylennitrile werden nach V. Grignard und Ch. Courtot[2]) durch Einwirkung von Cyan und Chlorcyan auf die Magnesiumderivate der Acetylenkohlenwasserstoffe erhalten. Das Bromcyan dagegen reagiert in der Karbylaminform. Nach weiteren Untersuchungen von Grignard, Courtot und E. Bellet[3]) lassen sich Nitrile überhaupt durch Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf aliphatische und aromatische Organomagnesiumverbindungen gewinnen.

Die schon früher[4]) untersuchte Reaktion zwischen Acetalen und magnesiumorganischen Verbindungen ist von A. Tschitschibabin und S. Jelgasin[5]) sowie von E. Späth[6]) weiter bearbeitet worden. Jene haben Äther der sekundären und tertiären Alkohole dargestellt, dieser hat gefunden, daß aus Äthoxyacetalen auch Vinyläther entstehen, welche leicht in Aldehyde übergeführt werden können, und spricht die Reaktion als eine neue, nicht unbequeme Darstellungsmethode der Aldehyde $R.CH_2.CHO$ aus.

Der zweite Teil einer umfassenden Untersuchung über die Einwirkung der Grignardschen Verbindungen auf Aldehyde ist von J. Marshall[7]) veröffentlicht worden. Es wurden meistens nicht die primären Produkte, sondern durch Oxydation dieser entstandene Verbindungen erhalten.

Durch Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Äthylthienylketon hat E. Domratschewa[8]) das Diäthylthienylkarbinol, $(C_2H_5)_2(C_4H_3S)C.OH$, erhalten.

Über die Alkylierung der Pyrrolbasen mittels der Pyrrylmagnesiumsalze und die Charakterisierung der gebildeten Alkylpyrrole liegen

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1117. — [2]) Bull. Soc. Chim. [4] 17, 228. — [3]) Ann. chim. phys. [9] 4, 28. — [4]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 177 (1914). — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 46, 802. — [6]) Monatsh. Ch. 36, 1. — [7]) Journ. Chem. Soc. 107, 509. — [8]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 46, 864.

neue Untersuchungen von G. Plancher und B. Tanzi [1]) sowie von K. Hess, F. Wissing und A. Suchier [2]) vor.

Über das Verhalten von aromatischen Nitrilen gegen magnesiumorganische Verbindungen berichtet E. E. Turner [3]). Es werden Ketone erhalten, deren Ausbeute aus sterischen Gründen von der Konstitution der Nitrile stark abhängig ist.

Durch Einwirkung von Trioxymethylen auf die Brommagnesiumverbindung des Indens haben V. Grignard und Ch. Courtot [4]) das Benzofulvanol erhalten, welches leicht in Benzofulven übergeht. Bei Anwendung anderer Aldehyde und Ketone wurden Alkylbenzofulvanole erhalten [5]).

Im Anschluß an ihre früheren Studien über die fettaromatischen Glykole [6]) haben H. Simonis und P. Remmert [7]) das Verhalten der drei Phtalaldehydsäuren zu Phenylmagnesiumbromid untersucht, und es gelang ihnen, die drei (o-, m- und p-) Benzhydrylbenzhydrole, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).C_6H_5\\C(OH)(C_6H_5)_2\end{matrix}$, zu gewinnen.

Aus Adipinsäureester und Organomagnesiumverbindungen stellte M. Bouvet [8]) eine Anzahl ditertiärer Glykole dar, und F. Mauthner [9]) erhielt aus Trimethylgallusaldehyd mittels derselben die betreffenden sekundären Alkohole, die sich leicht zu Ketonen oxydieren lassen.

E. Wenus [10]) untersuchte die Einwirkung des tertiären Amylchlorids auf Äthyloxalat, H. Berlitzer [11]) die der Organomagnesiumverbindungen auf o- und p-Kresotinsäureester, und F. Bodroux [12]) stellte Triphenylmethankohlenwasserstoffe dar durch Behandlung des Bromdiphenylmethans mit Phenyl- bzw. Tolylmagnesiumbromid.

Über die Einwirkung der Grignardschen Reagens auf Alizarindimethyläther hat A. Sirker [13]) berichtet.

Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Organomagnesiumverbindungen liegt eine Arbeit von W. Jegorowa [14]) vor, und A. Tschitschibabin [15]) hat Versuche angestellt, um den Mechanismus der Reaktion bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Ätherate der Alkylhalogenmagnesiumverbindungen klarzulegen.

Über Synthesen mit Hilfe von Organozinkverbindungen liegen neue Mitteilungen sowohl von E. E. Blaise [16]) (Polyhalogenketone) als von H. Wohlgemuth [17]) (γ-Chlorketone) vor.

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **23**, II, 412. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1865; s. a. Hess, ibid. **48**, 1969. — [3]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1459. — [4]) Compt. rend. **160**, 500. — [5]) Ann. chim. phys. [9] **4**, 58. — [6]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 178 (1914). — [7]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 206. — [8]) Bull. Soc. Chim. [4] **17**, 202. — [9]) Journ. pr. Ch. [2] **92**, 194. — [10]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1332. — [11]) Monatsh. Ch. **36**, 191. — [12]) C. r. **161**, 131. — [13]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1241. — [14]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1319. — [15]) Ibid., S. 800. — [16]) Bull. Soc. Chim. [4] **15**, 728. — [17]) Ann. chim. phys. [9] **2**, 292, 403; **3**, 141.

Die katalytischen Vorgänge.

Die katalytischen Hydrierungen stehen noch immer im Vordergrunde.

Über die stufenweise Reduktion des Acetylens mittels Palladiumhydrosol liegt eine Mitteilung von C. Paal und Ch. Hohenegger[1]) vor. Das starke Adsorptionsvermögen des Palladiums für Acetylen steht zwar hier hindernd im Wege, weil das Metall nicht nur das Gas adsorbiert, sondern es auch allmählich chemisch verändert und dadurch der normalen Hydrogenisation entzieht. Es werden Gemische von Äthylen und Äthan, vom ersteren 70 bis 100 Proz., erhalten. Unter ganz günstigen Versuchsbedingungen wurde nur Äthylen erhalten, also die Halbreduktion war eine vollständige. Weil das Platin eine geringere Adsorptionsfähigkeit für Acetylen besitzt als Palladium, hätte man bei der Anwendung des Platinhydrosols als Wasserstoffüberträger einen noch glatteren Verlauf der Reaktion erwarten können. Diese Annahme wurde nach Versuchen von Paal und A. Schwarz[2]) nicht bestätigt. Dieselben[3]) haben auch eine eingehende Untersuchung über die Hydrogenisation des Äthylens zu Äthan bei Gegenwart von kolloidalem Platin ausgeführt.

W. Borsche und G. Heimbürger[4]) haben gefunden, daß bei der katalytischen Hydrierung (Palladium) unter gewissen Umständen das organisch gebundene Halogen (ω-Halogenstyrolen, ω-Halogentoluole) sich durch Wasserstoff resubstituieren läßt.

Nach der Paal-Skitaschen Methode, modifiziert von Skita und W. A. Meyer[5]), gelingt es auch, schwerlösbare Doppelbindungen abzusättigen und so besonders aromatische und heterocyklische Stoffe in kolloidaler Lösung in hydrierte Abkömmlinge überzuführen. So hat A. Skita[6]) z. B. aus Zimtaldehyd stufenweise Hydrozimtaldehyd, Hydrozimtalkohol und Hexahydrophenylpropylalkohol darstellen können. Auch andere aromatische Aldehyde, Ketone und Alkohole wurden von ihm erschöpfend hydriert.

Wichtig ist die Beobachtung von W. Borsche[7]), daß die γ-Pyrone (Pyron, Dimethylpyron, Chelidonsäure) sich nach der angeführten Methode verhältnismäßig leicht zu Tetrahydroverbindungen hydrieren lassen.

Mittels Nickel unter gewöhnlichem Atmosphärendruck haben A. Brochet und A. Cabaret[8]) bei verschiedenen Äthylenverbindungen (Zimtsäure, Okten und andere) die Hydrierung durchgeführt.

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 275. — [2]) Ibid., S. 1202. — [3]) Ibid., S. 994. — [4]) Ibid., S. 452. — [5]) Ibid. **45**, 3589. — [6]) Ibid. **48**, 1685; s. auch ibid., S. 1486. — [7]) Ibid., S. 682. — [8]) Compt. rend. **159**, 326; Bull. Soc. Chim. [4] **17**, 55.

Über die Hydrierungsgeschwindigkeit von Tetramethylbutindiol in Gegenwart von kolloidalem Platin liegt eine Studie von J. Salkind und P. Pischtschikow[1]) vor.

Die Zersetzung des Heptachlorpropans, $CCl_3.CCl_2.CCl_2H$, in der Wärme mit Hilfe von Katalysatoren (Metallchloride) ist von J. Böeseken, J. van der Scheer und J. G. de Voogt[2]) untersucht worden. Die Spaltungsprodukte sind C_3Cl_6, C_2Cl_4, $CHCl_3$ und HCl.

Neue Synthesen mit Hilfe von Aluminiumchlorid sind von N. Kishner[3]), sowie G. B. Frankforter und W. Kritschewski[4]) ausgeführt worden. Jener hat aus α-Bromisobutyrylbromid und Benzol die Verbindung $C_6H_4<\overset{CO}{}CH.CH_3 \cdot CH_2>$ (Benzolring mit CO, CH.CH₃, CH₂) erhalten, und diese haben die Einwirkung von Chloral, Bromal und Benzaldehyd auf polycyklische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht.

Bei der Einwirkung von Trioxymethylen auf p-Xylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid haben R. E. Huston und D. T. Ewing[5]) Methylen-bis-(di-p-xylylmethan) erhalten.

Über die Friedel-Craftsche Ketonsynthese in der Pyridinreihe haben R. Wolffenstein und F. Hartwich[6]) Versuche angestellt. Sämtliche Versuche mit Pyridin, Chinolin, i-Chinolin und Derivate derselben fielen negativ aus. Der umgekehrte Weg zur Gewinnung der Pyridylketone, nämlich wenn die Chloride der Pyridinkarbonsäuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Reaktion gebracht werden, führt aber zum Ziele, jedoch bei den Monokarbonsäurechloriden nur, wenn Thionylchlorid anwesend ist. Die Pyridindikarbonsäurechloride verhalten sich aktiver. Auch wenn sie vollständig von Thionylchlorid befreit sind, läßt sich die Reaktion leicht durchführen.

Eine dynamische Studie über die Friedel-Craftsche Reaktion bei Sulfonbildung aus Sulfosäurechloriden und Benzol hat S. C. J. Olivier[7]) ausgeführt.

Die Umwandlungsverhältnisse der Cinchonaalkaloide in ihre Toxine (Cinchonin und Cinchonidin in Cinchotoxin) bei Einwirkung organischer Säuren als Katalysatoren sind von H. C. Biddle[8]) in Gemeinschaft mit O. L. Brauer und R. H. Butzbach untersucht worden.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 46, 1527. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. 34, 78. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 48, 1411. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 385. — [5]) Ibid., S. 2394, 2401. — [6]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 2043. — [7]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 35, 109. — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 2065, 2082, 2088.

Lichtwirkungen.

Die Untersuchungen von G. Ciamician und P. Silber über Autooxydationen bei Belichtung sind fortgesetzt worden. Sie fanden [1]), daß Nikotin hierbei, neben harzigen Produkten, als Hauptprodukt ein Oxynikotin und bei weiterer Oxydation dieses Nikotinsäure und Methylamin liefert. Die Autooxydation des Piperidins ist eine tiefgreifende. Als erstes Produkt entsteht eine nicht definierte sauerstoffhaltige Base (ein Oxyd des δ-Aminovaleraldehyds?) und dann Ameisensäure und Bernsteinsäure. Die früher angenommene Spaltung des Pinakolins in Butylen und Acetaldehyd hat eine Bestätigung gefunden, indem als Autooxydationsprodukte Trimethylkarbinol und Essigsäure nachgewiesen wurden. Im Anschluß zu diesen Untersuchungen hat E. Sernagiotto [2]) das Citronellal untersucht. Es liefert bei der Lichtautooxydation einerseits Isomerisationsprodukte, wie Menthon, andererseits wahre Oxydationsprodukte, nämlich β-Methylhexylsäure, β-Methyladipinsäure und Dioxycitronellsäure.

Eine Beobachtung von E. Bernhard veranlaßte G. Ciamician und P. Silber [3]), das Verhalten des benzoesauren Kupfers bei Gegenwart von Benzaldehyd im Lichte zu untersuchen. Es findet eine gegenseitige Reduktion und Oxydation statt. Es entsteht nämlich Kuprobenzoat, freies Kupfer und freie Benzoesäure. Analog verhält sich ein Gemisch von benzoesaurem Kupfer und Acetaldehyd.

Unter sonstigen chemischen Lichtwirkungen ist eine Beobachtung von E. Paternò [4]) zu erwähnen, nämlich die Bildung von Buttersäurepropylester als Nebenprodukt bei der Reaktion von Buttersäure auf Benzophenon bei Einwirkung des Lichtes. Verf. nimmt die intermediäre Bildung einer Verbindung $(CH_3.CH_2.CH_2.COO)_2$ an, die in Kohlensäure und Propylbutyrat zerfällt.

Nach einer Beobachtung von E. Boedtker [5]) haben sich beim langjährigen Stehen von Di-i-butyl im Tageslicht Kristalle gebildet, die die Zusammensetzung $C_9H_{22}O_5$ besitzen und durch Oxydation, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Mitwirkung von Formaldehyd, entstanden sind: $C_8H_{18} + CH_2O + H_2O + O_3 = C_9H_{22}O_5$. Die langsame Lichtoxydation des i-Amylnitrits führt eigentümlicherweise auch zur Bildung von Methantetrakarbonsäure, $C(COOH)_4$.

Die bei Einwirkung des Lichtes auf Dibenzoyl erhältliche Verbindung ist nicht, wie früher angenommen wurde, ein Lakton der Triphenylkrotonsäure, sondern, wie E. Olivieri-Mandalà [6]) gefunden hat, ein stereoisomeres Dibenzoylstyrol, und zwar die trans-Verbindung.

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 181. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **24**, 850; Gazz. chim. **45**, II, 81. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 187. — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **24**, 674. — [5]) Bull. Soc. Chim. [4] **17**, 369. — [6]) Gazz. chim. **45**, II, 138.

Die Überführung von indoxylschwefelsaurem Kalium in Indigo gelingt nach C. Neuberg und E. Schwenk[1]) leicht und schnell bei Bestrahlung mit natürlichem oder künstlichem Licht in Gegenwart von Katalysatoren.

Allgemeine Reagenzien.

Eine Untersuchung von R. v. Walther[2]) zeigt, daß es möglich ist, Phenole von bestimmter Konstitution durch Orthoameisensäureester zu Phenoläther zu alkylieren. Es wurden mittels desselben die Äthyläther der Pikrinsäure und des 2, 4-Dinitrophenols erhalten.

Die trockene Destillation der Alkalisalze von Sulfosäuren mit Alkaliphenolaten stellt eine geeignete Methode zur Darstellung der Aryläther der Phenole dar. Die Reaktion ist von E. H. Nollan und L. C. Daniels[3]) näher untersucht worden.

Über einen neuen allgemeinen Fall von Merkaptanbildung berichtet B. Mereshkowski[4]). Bei der Überführung der Alkohole in Bromide durch roten Phosphor und Brom bildet sich als Nebenprodukt phosphorige Säure. Wird der Reaktionsmasse Natriumsulfat zugesetzt, so wird dieses zu Natriumsulfid reduziert. Die bei der Reaktion entstehende Bromwasserstoffsäure erzeugt mit dem Sulfid Schwefelwasserstoff, welcher in statu nascendi das Bromid in Merkaptan umwandelt.

Es ist E. Fischer[5]) gelungen, die bisher schwierige partielle Acetylierung (Benzoylierung) der mehrwertigen Alkohole und Zucker unter Anwendung der acetalartigen Acetonderivate der genannten Verbindungen durchzuführen. Es wurden in dieser Weise die Mono- und Dibenzoylderivate des Dulcits und das Tetrabenzoylmannit gewonnen.

Über die Benzoylierungen (von Basen) in ätherischer Lösung haben W. M. Dehn und Alice A. Ball[6]) weitere Mitteilungen gemacht.

Wie O. Aschan[7]) nachgewiesen hat, ist Acetylbromid ein geeignetes Mittel, die Äther sowohl der aliphatischen als der Benzolreihe aufzuspalten. Es bildet sich Alkylhaloid und Essigsäureester.

Die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Säurechloride ist von D. A. Clibbens und M. Nierenstein[8]) untersucht worden. Es bilden sich hierbei Chlormethylketone.

Die Merkuriacetatmethode, welche L. Balbiano ursprünglich zum Nachweis von Olefinen in natürlichen Erdölen vorgeschlagen hat,

---

[1]) Biochem. Z. **71**, 219. — [2]) Journ. pr. Ch. [2] **91**, 258. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1885. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **48**, 1082. — [5]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 266. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2091. — [7]) Öfvers. Finska Vet. Soc. förh. **58**, A., Nr. 18. — [8]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1491.

ist von ihm[1]) jetzt zu einem analytischen Verfahren ausgearbeitet worden, welches gestattet, in einem Kohlenwasserstoffgemisch Paraffine, aromatische Kohlenwasserstoffe, Cykloparaffine, Olefine und Terpene nachzuweisen und zu bestimmen.

Das Nitrosobenzol als Reagens auf ungesättigte Verbindungen[2]) ist Gegenstand weiterer Untersuchungen von L. Alessandri[3]) gewesen. Als Versuchsobjekte dienten Estragol, Myristicin, Methyleugenol, Apiol, Asaron und Kautschuk.

J. Biehringer und W. Borsum[4]), welche eine systematische Prüfung der Produkte beabsichtigen, die bei Einwirkung von Nitrosylschwefelsäüre auf einzelne Verbindungen entstehen, haben zunächst die p-Oxybenzoesäure ausgewählt. Sie erhielten als Hauptprodukt 3-Sulfo-4-oxybenzoesäure, in etwas geringerer Menge 3-Nitro-4-oxybenzoesäure und eine kleine Menge 2, 4-Dinitrophenol. Die Nitrosylschwefelsäure hat also sowohl sulfurierend als nitriernd gewirkt.

Unter neuen Synthesen vermittelst Natriumamid ist die Gewinnung von α-Aminoderivaten des Pyridins zu erwähnen, welche, nach A. Tschitschibabin und O. Seide[5]), bei Einwirkung von Natriumamid auf die Pyridine entstehen. A. Haller und E. Bauer[6]) haben ihre Untersuchungen über die Einwirkung dieses Agenzes auf Allylacetophenone, wobei Pyrrollidone gebildet werden, fortgesetzt.

Diazobenzol in schwach alkalischer Lösung wird, wie M. O. Forster[7]) fand, von Chloramin in Phenylazoimid übergeführt. Diese Einführung von Stickstoff mittels Chloramin läßt sich auch auf die Monoxime der α-Diketone anwenden. Die Benzilmonoxime werden hierbei in Benzoylphenylazomethylen, Isonitrosokampfer in Diazokampfer verwandelt.

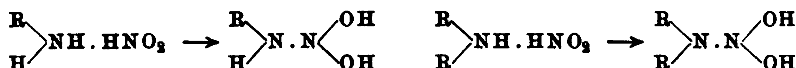
Die Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Chinon in Benzollösung ist von E. Olivieri-Mandalà und E. Calderaro[8]) untersucht worden. Es bildet sich zunächst eine Molekularverbindung, $C_6H_4O_2, N_3H, C_6H_6$, die unbeständig ist und leicht in Triazohydrochinon übergeht.

P. Neogi[9]) hat nachweisen können, daß bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine, welche stark basische Natur besitzen, zunächst Neutralisation unter Bildung von Aminonitriten stattfindet, welche dann zersetzt werden. Wird ein Gemisch salzsaurer Amine und Alkylnitrit der Dampfdestillation im Vakuum unterworfen, so destillieren

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 394. — [2]) Dieses Jahrb. XX, S. 197 (1910). — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **24**, 62. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1314. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1216. — [6]) Compt. rend. **160**, 541. — [7]) Journ. Chem. Soc. **107**, 260. — [8]) Gazz. chim. **45**, I, 307. — [9]) Journ. Chem. Soc. **105**, 1270; Chem. News **111**, 255.

die Aminonitrite mit dem Dampf über. Nach G. Oddo und M. Cesaris[1]) lagern sich diese Nitrite zunächst in Derivate des hypothetischen Dioxyhydrazins, $NH_2 . N(OH)_2$ um, die dann weiter zersetzt werden:



Über die Verwendung von Jod als wasserabspaltendes und kondensierendes Mittel liegt eine Abhandlung von J. Hibbert[2]) vor. Es wurden mittels desselben ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Trimethyläthylen, Dimethylbutadien) aus den Alkoholen gewonnen. Aus Diaceton wurde Mesityloxyd, aus Glykolen und Glycerin Polyglykole und Polyglycerine erhalten. Butylenglykol und Acetaldehyd kondensieren sich beim Erwärmen in Gegenwart einer geringen Menge Jod zu l-Methylpropandioläthylat. Die gleiche Kondensation bewirkt 20proz. Schwefelsäure.

Die Bedingungen, unter welchen die Dehydratation der Cyklohexanole durch Oxalsäure (Zelinsky) stattfindet, ist von A. Juéry[3]) untersucht worden.

In der schwefligen Säure hat W. Gluud[4]) ein vortreffliches Mittel gefunden, die Oxime zu spalten und die Aldehyde bzw. Ketone in vorzüglicher Reinheit zu gewinnen.

Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Amide hat Th. Figee[5]) eine umfassende Untersuchung ausgeführt. Es werden teils Oxalyldiamide erhalten, teils bilden sich Triketotetrahydropyrrole, Diketopiperazine u. a. Dasselbe Agens führt das Bianthryl hauptsächlich in Bisanthrylacedichinon über [C. Liebermann, M. Kardos und G. Mühle[6])].

Die Farbenreaktionen, welche die Triosen (Glycerinaldehyd, Dioxyaceton) und Methylglyoxal mit Orcin, Phloroglucin, Resorcin und Nitroprussidnatrium liefern, sind von C. Neuberg[7]) näher geprüft und beschrieben worden.

Ein ähnliches Thema besprechen D. Schenk und H. Burmeister[8]), nämlich die Aldehydfarbreaktionen mit Phenolen, speziell mit Rücksicht auf die Oxymethylfurfurolreaktion.

Physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen.

Kristallographisches. Thermochemisches. Löslichkeit. Leitfähigkeit.

Ausführlichere kristallographische Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie sind veröffentlicht worden von A. Stefl[9])

1) Gazz. chim. 44, II, 209. — 2) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1748. — 3) Bull. Soc. Chim. [4] 17, 167. — 4) Ber. D. Chem. Ges. 48, 420. — 5) Rec. trav. chim. Pays-Bas 34, 289. — 6) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1648. — 7) Biochem. Z. 71, 150. — 8) Chem.-Ztg. 39, 465. — 9) Z. Kristallogr. 54, 343.

über Bernsteinsäure, ihre Homologen und Derivate, von H. Steinmetz[1]) über Nitroderivate des Benzols und von K. Mieleitner[2]) über das Diphenyl und seine Abkömmlinge. Die Untersuchungen in der Bernsteinsäuregruppe führen zu gewissen allgemeineren Schlußfolgerungen. Bemerkenswert ist, daß die ringförmigen Verbindungen kristallographisch näher verwandt sind als die entsprechenden offenen Verbindungen. Von Isomorphie im engsten Sinne kann nur beim Anhydrid und Imid der symmetrischen Dimethyldiäthylbernsteinsäure gesprochen werden.

Durch Betrachtungen über die molekulare Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe kommt G. Le Bas[3]) zu Gesetzmäßigkeiten, die für die Konstitution der Verbindungen Bedeutung haben. Bezüglich der ungesättigten und cyklischen Verbindungen macht Verf. folgende Schlußfolgerungen: Olefine und Acetylene sind ungesättigt und enthalten freie Affinität, Polymethylene sind gesättigt der Formel nach, enthalten aber trotzdem zum Teil freie Affinität. Benzol ist der Formel nach ungesättigt, enthält aber keine freie Affinität.

Die Verbrennungswärmen der Benzolhomologen und von Hexamethylenen sind von Th. W. Richards und F. Barry[4]) bestimmt worden. Bei den Isomeren sind die Zahlen sehr wenig (0,33—0,5 Proz.) voneinander verschieden. Die Zunahme der Verbrennungswärmen in der homologen Reihe ist beinahe konstant.

Versuche, aus thermischen Daten die Ringspannung zu bestimmen, sind von P. E. Verkade mitgeteilt worden[5]).

Die Löslichkeitsverhältnisse der drei Nitrophenole sind von N. V. Sidgwick, W. J. Spurrell und T. E. Davies[6]) bestimmt und mit der anderer Disubstitutionsprodukte des Benzols (Kresole, Toluylsäuren) verglichen worden. Durch Vergleichen der Löslichkeitskurven kommen Verff. zu dem Schluß, daß m- und p-Nitrophenol als vollkommen normal angesehen werden müssen, während o-Nitrophenole von den beiden Isomeren erheblich abweicht, was auf eine über die Stellungsunterschiede hinausgehende Verschiedenheit der Konstitution hinweist.

Leitfähigkeitsbestimmungen haben H. C. Robertson jun. und S. F. Acree[7]) bei verschiedenen Metallalkylaten und Phenolaten, und H. J. Backer[8]) bei der Iminodiessigsäure und deren Mononatriumsalz ausgeführt. Die genannte Säure hat sich als einbasisch erwiesen.

---

[1]) Kristallogr. **54**, 467. — [2]) Ibid. **55**, 51. — [3]) Chem. News **110**, 26, 37. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 993. — [5]) Zentralbl. **87**, I, 205. — [6]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1202. — [7]) Journ. of Phys. Chem. **19**, 381. — [8]) Chem. Weekblad **12**, 943.

Lichtbrechung.

Das spektrochemische Gebiet ist durch neue Arbeiten bereichert worden. Umfassende Untersuchungen von K. v. Auwers[1]) beziehen sich auf Benzolderivate und heterocyklische Verbindungen. Unter den Versuchsergebnissen ist zu erwähnen, daß erhebliche Unterschiede im spektrochemischen Charakter bei Eintritt eines Methyls oder Methoxyls im Benzolkern in verschiedenen Stellungen beobachtet wurden. Tritt Methyl in das Molekül eines aromatischen Aldehyds, Ketons oder Monokarbonsäureesters ein, so wird der Charakter wenig verändert, wenn es die ortho- oder meta-Stellung aufsucht; in para-Stellung steigert es die Exaltation der Stammkörper wesentlich. Methoxyl vermag zwar auch in ortho- und meta-Stellung die Exaltationen zu verstärken, jedoch ist seine Wirkung in para-Stellung viel kräftiger. Weiter fand v. Auwers, daß Cyklopentadien, Furan und Thiophen einerseits und Kumaron und Thionaphtenderivate andererseits spektrochemisch gleichartige Gebilde sind. In bezug auf die Wirkung von Substitution im heterocyklischen Stammkörper wurden allgemeine Gesetzmäßigkeiten gefunden.

Das spektrometrische Verhalten verschiedener von ihnen dargestellter hydroaromatischer Substanzen mit gem.-Dialkylgruppen ist von K. v. Auwers und E. Lange[2]) bestimmt worden. Die meisten dieser Verbindungen weisen Depressionen der spezifischen Refraktion auf, jedoch in der Regel nur schwache. Auch Tetramethylcyklohexanol und -cyklohexanon sind annähernd optisch normal. Ausgeprägte Depressionen findet man dagegen bei den beiden Dimethyldiäthylderivaten. Dies ist eine deutliche Bestätigung der Regel, daß die optisch deprimierende Wirkung von gem.-Gruppen mit deren Schwere wächst. Andere hydroaromatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe (s. S. 105) wurden von v. Auwers in Gemeinschaft mit W. Treppmann[3]) und F. Krollpfeiffer[4]) spektrometrisch untersucht. — Eine zusammenfassende Darstellung der Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Dichte, spektrochemische Konstanten) isomerer und homologer hydroaromatischer Verbindungen ist von v. Auwers[5]) gegeben worden.

Das Refraktions- und Dispersionsvermögen des Siliciums in organischen Siliciumverbindungen ist von A. Bygden[6]) bestimmt worden. Die Atomrefraktion von Si berechnet sich aus den Siliciumkohlenwasserstoffen für die rote Wasserstofflinie zu 7,0 bis 7,7. Die einzelnen Alkyl- und Arylgruppen üben indessen eine spezifische Wirkung auf die Atomrefraktion aus.

---

1) Ann. Ch. **408**, 212. — 2) Ibid. **409**, 149. — 3) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1207. — 4) Ibid., S. 1226. — 5) Ann. Ch. **310**, 287. — 6) Z. physik. Ch. **90**, 243.

Lichtabsorption. Farbe.

Über die Lichtabsorptionserscheinungen bei organischen Verbindungen liegen wiederum viele Untersuchungen vor, deren einzelne Resultate wir jedoch hier nicht besprechen können.

E. Ch. C. Baly[1]) hat Betrachtungen über die Konstitution der organischen Verbindungen in Beziehung zu ihrer Lichtabsorption gemacht, die darauf ausgehen, daß die Theorie von Hantzsch, nach der jede wesentliche optische Änderung gelöster Stoffe durch eine chemische Änderung bedingt ist, unhaltbar wäre und daß dagegen sein Versuch, die „Kraftfeldertheorie" zur Erklärung der Absorptionserscheinungen zu benutzen, sich bewährt habe. A. Hantzsch[2]) ist, und, wie es scheint, mit Recht, ganz anderer Meinung. Es gibt nach ihm bisher keine experimentelle Stütze für Balys Auffassung, daß gewisse optische Veränderungen durch Veränderung von Kraftfeldern bedingt seien. Im Gegenteil werden alle derartig gedeuteten optischen Veränderungen, die auf exakten Versuchen beruhen, durch chemische Veränderungen, durch Bildung neuer Stoffe mit spezifischer Absorption hervorgerufen und können ausnahmslos durch die chemische Theorie erklärt werden.

Die Absorptionserscheinungen bei den Phtaliden und verwandten Verbindungen, die statt Sauerstoff Schwefel enthalten, sind von D. S. Pratt und H. C. Brill[3]) untersucht worden. Unter diesen befinden sich auch neue Verbindungen, wie Dithiophthalimid, $C_6H_4(CS)_2NH$.

Untersuchungen von N. Waljaschko und M. Boltina[4]) beziehen sich auf Dialdehydo-, Dinitro- und Aldehydonitrobenzole, sowie auf Mono- und Diacetoxybenzole, Phenylendiamine, Diacetylphenylendiamine und einige ω-Derivate des Toluols. In der zweiten Abhandlung wird speziell der Einfluß der Acetylgruppe, in der ersten der Einfluß einer zweiten substituierenden Nitro- und Aldehydogruppe untersucht. In letzterem Falle wird hauptsächlich die Intensität, nicht die Lage der Absorptionsstreifen beeinflußt.

Monosubstituierte Benzolderivate sind in bezug auf Absorption von E. Ch. C. Baly und F. G. Tryhorn[5]) untersucht worden. Die Verff. wollen auch die Gesetze der Benzolsubstitution in Zusammenhang mit der Kraftfeldertheorie bringen.

Die in das Berichtsjahr fallenden Arbeiten von J. E. Purvis[6]) beziehen sich auf Benzoesäure, ihre Homologen und Substitutionsderivate, sowie auf Bestimmungen der Absorptionsspektra der Dämpfe und Lösungen verschiedener Halogen- und Cyanderivate des Benzols und Toluols,

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 393. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1327. — [3]) Philippine Journ. Science **9**, A, S. 105; Zentralbl. **86**, I, 834 (1915). — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1741, 1788. — [5]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1058. — [6]) Ibid., S. 486, 660, 966.

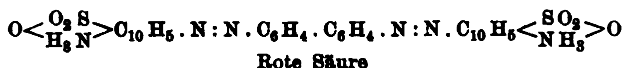
sowie der Dämpfe des Anisols, Phenetols und einiger ihrer Derivate. Auch die beiden isomeren Ammonium-d, α-bromkampfer-β-sulfonate hat Purvis[1]) untersucht und gefunden, daß sie dieselbe Absorption besitzen.

L. Tschugaeff und A. Glebko[2]) haben das Absorptionsvermögen der Dioximine im Ultraviolett und H. Ley und H. Hegge[3]) das der Kuprisalze der Aminosäuren in sichtbarem Spektrum bestimmt.

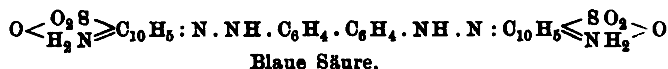
Die Absorptionsspektra einiger aromatischer Nitroamine und Nitroamide wurden von G. T. Morgan, H. W. Moss und J. W. Porter[4]) bestimmt.

F. Kehrmann[5]) bringt eine Mitteilung über die Farbe der Azokörper und ihrer Salze. Die beim Studium der Azine gemachten Erfahrungen gestatten für die Azokörper a priori gewisse Schlußfolgerungen. Berücksichtigt man, daß die Azogruppe doppelt ungesättigt ist, und daß jedes der beiden Stickstoffatome durch Addition in den fünfwertigen Zustand übergehen kann, so folgt, daß alle einfachen Azokörper zwei Salzreihen mit starken Säuren geben müssen. Die Versuche wurden mit Azobenzol, p-Aminoazobenzol und Chrysoidin gemacht und als Säure Schwefelsäure angewandt. Die unter verschiedenen Umständen auftretenden Farben, bezüglich Intensität und Nuance, bestätigen die gemachten Voraussetzungen.

Bei der Untersuchung des als Indikator benutzten Kongofarbstoffs hat A. Hantzsch[6]) die interessante Beobachtung gemacht, daß die freie Säure in zwei chromoisomeren Formen vorkommt, als blaue und rote Kongofarbstoffsäure. Die rote Säure ist mit den Salzen optisch identisch und als azoid zu betrachten, während für die blaue Säure die chinoide Struktur anzunehmen ist:



Rote Säure



Blaue Säure.

Die Untersuchungen mit diesem Farbstoff, wie auch mit Helianthin, lassen nach Hantzsch erkennen, daß der Farbenumschlag bei den Indikatoren auf Isomerie zurückzuführen ist. Die isomeren Formen bilden, ähnlich den chromoisomeren Salzen und den Keto-Enol-Isomeren, in Lösung Gleichgewichte, deren Lage in erster Linie durch die spezifische Natur der Lösungsmittel und erst in zweiter Linie durch die Anwesenheit von Säure oder Alkali, das ist die Konzentration von H˙- oder OH′-Ion, bedingt wird.

---

1) Journ. Chem. Soc. **107**, 643. — 2) Z. anorg. Ch. **89**, 241. — 3) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 70. — 4) Journ. Chem. Soc. **107**, 1296. — 5) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1933. — 6) Ibid., S. 158.

In anderem Zusammenhang hat Hantzsch[1]) nachgewiesen, daß Hydroxyl und Methoxyl als Auxochrome nicht, wie bisher meist angenommen wurde, wesentlich verschiedene, sondern fast gleiche optische Effekte hervorbringen, und daß danach wesentlich stärkere Farbe und Absorption einer Hydroxylverbindung im Vergleich mit der zugehörigen Methoxylverbindung nicht durch gesteigerte Valenzsplitterung, sondern durch konstitutive Änderung und meist durch Umlagerung der Hydroxylverbindung zu einem stärker absorbierenden Isomeren zu erklären ist.

Die große Farbdifferenz zwischen Allochrysoketonsäure und ihrem Äthylester hat H. Stobbe[2]) veranlaßt, dieselben, sowie die Ketofluoren-4-karbonsäure, die Phenylindonessigsäure und die Äthylester derselben in bezug auf Absorption im langwelligen Teil des Spektrums zu bestimmen und auch das Ketofluoren selbst zum Vergleich heranzuziehen. Die drei Säuren haben in ihren Kurven dieselben typischen Merkmale wie das Ketofluoren und sind daher als wahre Ketonsäuren, nicht als Oxylaktone, anzusehen. Die Ester zeigen nur ganz geringe spektrale Verschiedenheiten von den zugehörigen Säuren und sind also nicht von diesen konstitutiv verschieden.

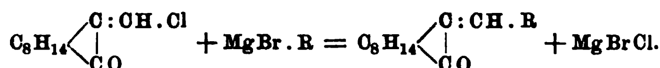
Optisches Drehungsvermögen.

Wie im Bericht des vorigen Jahres erwähnt wurde[3]), hat E. Fischer die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms einer erneuerten Prüfung unterworfen und zwar unter Anwendung von Reaktionen, die eine Waldensche Umkehrung ausschließen. Dieselben sind von ihm und W. Brieger[4]) durch Studien über Allylpropylcyanessigsäure fortgesetzt worden. Durch die Überführung der optisch-aktiven Äthyl-i-propylmalonamidsäure durch salpetrige Säure in die inaktive Äthylpropylmalonsäure war ein Beweis für die gleiche Bindung der beiden Karboxyle in den Malonsäuren gegeben. Aus der aktiven Allylpropylcyanessigsäure erhielten Fischer und Brieger durch Reduktion die inaktive Dipropylcyanessigsäure, woraus die gleiche Bindung des zweiten Paares der vier Kohlenstoffaffinitäten hervorgeht. Andererseits haben sie durch Oxydation der genannten Säure eine Propylcyanbernsteinsäure erhalten: $COOH.CH_2.C(CN)(C_3H_7).COOH$, die noch stark optisch-aktiv ist.

Bei Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf l-Phenylchloressigsäure bildet sich, wie A. Mc Kenzie, H. D. K. Drew und G. H. Martin[5]) fanden, neben anderen Produkten auch in geringer Menge d-Diphenylbernsteinsäure, die also durch Zusammentritt zweier Gruppen mit je einem asymmetrischen C-Atom ohne Verlust der Aktivität gebildet ist.

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 813. — [2]) Ibid., S. 441. — [3]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 192. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1517. — [5]) Journ. Chem. Soc. **107**, 26.

H. Rupe [1]) hat seine achte Abhandlung über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen veröffentlicht. Die Untersuchungen beziehen sich auf Derivate des Methylenkampfers (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenylpropyl-, Cyklohexyl- und α-Naphtylmethylenkampfer). Es wurde eine Methode ausgebildet, welche leicht und bequem solche Alkyl- und Arylabkömmlinge des Methylenkampfers in optischreiner Form darstellen läßt, nach der Gleichung:



$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C:CH.Cl\\ |\\ CO\end{array}\right. + MgBr.R = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C:CH.R\\ |\\ CO\end{array}\right. + MgBrCl.$$

Die polarimetrische Untersuchung dieser Verbindungen bestätigte die bisher gefundenen Gesetzmäßigkeiten über den Einfluß gewisser Gruppen auf das Drehungsvermögen. Weiter wurden auch einige Kohlenwasserstoffe aus Citronellal, eine Anzahl von Estern des Menthols und des Myrtenols untersucht. Es wurde gefunden, daß $[\alpha]_F - [\alpha]_C$ = konst. für homologe Reihen oder Substanzen, die der gleichen Körperklasse angehören. Diese Konstante, als Funktion einer Wellenlänge, läßt sich als „charakteristische Wellenlänge" für die betreffenden Reihen von Verbindungen betrachten. Als „relativ anomale" bezeichnet Rupe diejenigen Rotationsdispersionen, bei welchen zwar die spezifischen Drehungen zunehmen, die aber eine beträchtlich verschobene „charakteristische Wellenlänge" haben.

Die weiter fortgeführten Untersuchungen J. Kenyons und R. H. Pickards [2]) auf diesem Gebiete beziehen sich auf Menthylverbindungen, Menthone und Borneole, sowie auf die Ester der Benzoesäure und der Naphtoesäuren mit optisch-aktiven sekundären Alkoholen. Die betreffenden Benzoesäureester verhalten sich wie die Fettsäureester, die Naphtoesäureester dagegen zeigen ein abweichendes Verhalten.

Die optischen Drehungsverhältnisse der drei Di-l-menthylamintartrate und der drei Dimethoxybernsteinsäure-l-amylester wurden von Th. S. Patterson und Dorothy C. Patterson [3]) untersucht. Ihr Verhalten spricht stark gegen das Prinzip der optischen Superposition.

Über die Rotationsdispersion organischer Verbindungen (Weinsäureäthylester) haben Th. M. Lowry, H. H. Abram und Th. W. Dickson [4]) drei weitere Abhandlungen veröffentlicht.

Am Beispiel der Phenylchloressigsäure will G. Senter [5]) darlegen, daß die Methoden der organischen Chemie bei Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung durch kinetische Messungen unterstützt werden müssen. Bezüglich des Einflusses des Lösungsmittels bei

[1]) Ann. Ch. **409**, 327. — [2]) Journ. Chem. Soc. **107**, 35, 115. — [3]) Ibid., S. 142. — [4]) Ibid., S. 1173, 1187, 1195. — [5]) Ibid., S. 908.

der Umwandlung der Phenylchloressigsäure in Phenylaminoessigsäure haben Senter und H. D. K. Drew[1]) gefunden, daß bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak erhebliche Racemisierung eintritt und daß die erhaltene Aminosäure entgegengesetzt der angewandten Phenylchloressigsäure dreht. In einer Lösung in Acetonitril erfolgt zwar auch Racemisierung, aber kein Wechsel im Drehungssinn.

A. Mc Kenzie und Nellie Walker[2]) haben beobachtet, daß beim längeren Stehen einer wässerigen Lösung von l-Phenylbromessigsäure unter starker Racemisierung d-Phenylmalonsäure entsteht und daß die Racemisierung schneller als die Ersetzung des Broms erfolgt.

Ein neues Beispiel für die Racemisierung einer aktiven Säure, die am α-ständigen asymmetrischen Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom enthält, durch Alkali haben A. McKenzie und S. T. Widdows[3]) in der Phenyl-p-tolylessigsäure, $C_7H_7.CH(C_6H_5).CO_2H$, gefunden. Sie nehmen eine intermediäre Additionsverbindung an (mit Alkali am Karbonylsauerstoff), die sich dann umlagert.

Bei weiterer Fortführung ihrer Untersuchungen über den Einfluß der Konfiguration auf die Kondensationsreaktionen von Polyoxyverbindungen haben J. C. Irvine und E. S. Steele[4]) den Einfluß von Borsäure auf Leitfähigkeit und spezifische Drehung von Methylderivaten des Mannits untersucht und sich über den Mechanismus der Mutarotation in wässeriger Lösung ausgesprochen. Sie nehmen bei diesem Vorgang die Bildung eines Oxoniumhydrates an.

Einzelne Körpergruppen und wichtigere, besonders in der Natur vorkommende Verbindungen.

I. Kohlenwasserstoffe.

Eine umfassende monographisch angelegte Abhandlung über die Petroleumpentane und ihre Derivate, in der zugleich die Resultate neuer eigener Untersuchungen mitgeteilt werden, hat O. Aschan[5]) veröffentlicht. Es wird speziell Rücksicht darauf genommen, daß das i-Pentan und ähnliche Bestandteile des Petroleums wohl die ergiebigste Quelle zur Gewinnung des Isoprens und seiner Homologen bilden werden. Verf. hat der Chlorierung des Pentans besondere Aufmerksamkeit geschenkt, weil die Chlorierungsprodukte die Überführung des Kohlenwasserstoffs in Isopren vermitteln.

Auf eine Abhandlung von J. Marcusson[6]) über die Bestandteile des Erdöls, worin die festen Kohlenwasserstoffe desselben und auch die

[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 638. — [2]) Ibid., S. 1685. — [3]) Ibid., S. 702. — [4]) Ibid., S. 1221, 1230. — [5]) Öfvers. Finska Vet. Soc. förh. **58**, A., Nr. 1. — [6]) Chem. Z. **39**, 581, 613.

sauerstoffhaltigen Verbindungen besprochen werden, sei in diesem Zusammenhang hingewiesen.

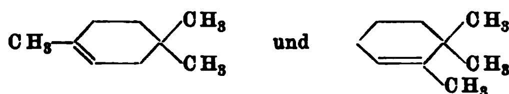
Über die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Vakuumteers berichten A. Pictet und M. Bouvier[1]).

Höhere Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe vom Hexadekan, $C_{16}H_{34}$, bis Hexatrikontan, $C_{36}H_{74}$, sind von P. A. Levene, C. J. West und J. van der Scheer[2]) dargestellt und speziell ihre Schmelzpunkte bestimmt.

Durch eine Untersuchung von O. Filipow[3]) sind die Angaben von Faworsky und Batalin[4]), daß die Kohlenwasserstoffe, welche Gustavson vor längerer Zeit aus Pentaerythrit erhielt, Methylencyklobutan und Methylcyklobutylen sind, bestätigt worden.

In der Kontroverse zwischen G. Steimmig und C. Harries[5]) über die Eigenschaften des synthetischen Kautschuks aus Isopren hat dieser[6]) weitere polemische Bemerkungen gemacht. Er zeigt, daß durch die von ihm vorgenommene Reinigung des Isoprens eine wesentliche Änderung der Zusammensetzung der synthetischen Kautschuke gegenüber denen, welche Steimmig untersucht hat, eingetreten ist.

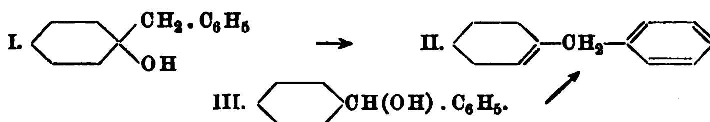
Im Anschluß an ihre Untersuchungen über hydroaromatische Alkohole und Ketone mit einer gem.-Dimethylgruppe berichten K. v. Auwers und E. Lange[7]) über neue Kohlenwasserstoffe dieser Art, deren physikalische Konstanten festgestellt wurden. Außer dem 1, 1-Dimethylcyklohexan haben sie das 1, 1-Dimethylcyklohexen-3 rein gewonnen, sowie folgende zwei Trimethylcyklohexene:



Aus dem 1, 1, 4-Trimethylcyklohexen-3 bildet sich bei der Oxydation mit Ozon eine Ketosäure, $C_9H_{16}O_3$, in der man die β,β-Dimethyl-δ-acetylvaleriansäure, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . C(CH_3)_2 . CH_2 . CO_2H$, erblicken darf.

Es wurden auch Cyklohexanole und Cyklohexanone mit zwei gem.-Dialkylgruppen dargestellt. Es gelang aber vorläufig nicht, aus denselben die entsprechenden Kohlenwasserstoffe zu gewinnen.

Auch andere hydroaromatische Kohlenwasserstoffe sind in den Kreis der Untersuchungen von v. Auwers hineingezogen. v. Auwers und



[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 926. — [2]) Journ. of biol. Chem. **20**, 521. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1141. — [4]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 197 (1914). — [5]) Ibid., S. 199. — [6]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 863. — [7]) Ann. Ch. **409**, 149.

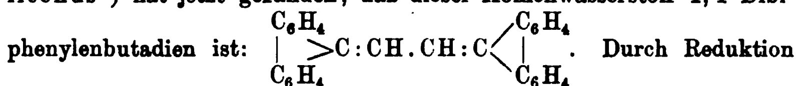
W. Treppmann[1]) haben das 1-Benzylcyklohexen (II) sowohl aus 1-Benzylcyklohexanol-1 (I) als aus Phenylcyklohexylkarbinol (III) erhalten.

Im letzteren Falle findet also neben der Wasserabspaltung eine Verschiebung der Doppelbindung statt.

v. Auwers und Krollpfeiffer[2]) haben das 1, 2, 3-Trimethylcyklohexen-1 dargestellt und untersucht. Schließlich ist noch eine Reihe einfacher hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Methylencyklohexan und verschiedene Dimethylcyklohexene und andere von v. Auwers, R. Hinterseber und W. Treppmann[3]) (†) bereitet und beschrieben worden.

Höhere Homologe des Cyklohexans mit kohlenstoffreicheren Alkylen sind von O. M. Halse[4]) aus den entsprechenden Benzolhomologen durch Hydrierung nach dem Verfahren von Willstätter dargestellt und auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht worden.

Schon vor längerer Zeit haben W. Wislicenus und Densch[5]) einen gelbroten Kohlenwasserstoff beschrieben, den sie aus Fluoren durch Einwirkung von Natriumäthylat und Ameisensäureester erhielten. Wislicenus[6]) hat jetzt gefunden, daß dieser Kohlenwasserstoff 1, 4-Dibiphenylenbutadien ist:



. Durch Reduktion konnte er in Dibiphenylenbuten und Dibiphenylenbutan übergeführt werden. Es ergab sich, daß bei seiner Bildung der Ameisensäureester unbeteiligt ist und daß er lediglich einer Reaktion zwischen Fluoren, Alkoholat und Luftsauerstoff entstammt. Mit demselben sind wahrscheinlich identisch mehrere gefärbte Kohlenwasserstoffe, die in letzter Zeit erhalten worden sind, wie das „Dehydroäthylidenbisfluoren“ von Pummerer und Dorfmüller[7]), sowie von Stollé[8]), und die rote Substanz, die F. Mayer[9]) als Nebenprodukt beim Erhitzen von Äthylfluoren mit Bleioxyd erhielt.

Über die Zusammensetzung der Koniferenöle (Nadel- und Zweigöle der Kuba- und Langblattkiefer, der Weißfichte, Gelbfichte, Zuckerfichte, Diggerfichte, Stangenfichte und Rotföhre), ihren Gehalt an verschiedenen Terpenen und anderen Körpern hat A. W. Schorger[10]) vier Mitteilungen veröffentlicht. E. R. Miller und M. H. Eskew[11]) haben die flüchtigen Öle von *Solidago nemoralis* untersucht. Der Hauptbestandteil ist α-Pinen, und zwar ein Gemisch der rechts- und linksdrehenden Formen. E. Goulding und O. D. Roberts[12]) haben über die Zusammen-

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1207. — [2]) Ibid., S. 1226. — [3]) Ann. Ch. **310**, 257. — [4]) Journ. pr. Ch. [2] **92**, 40. — [5]) Ber. D. Chem. Ges. **35**, 765 (1902). — [6]) Ibid. **46**, 617. — [7]) Ibid. **46**, 2386. — [8]) Ibid., S. 2979. — [9]) Ibid., S. 2579, 2582. — [10]) Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**, 723, 809, 893; **7**, 24. — [11]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2538. — [12]) Journ. Chem. Soc. **107**, 314.

setzung des flüchtigen Öles der Knollen von *Kaempferia ethelae* berichtet. Unter den vorhandenen Terpenen bildet Dipenten die Hauptmenge. Unter den sauerstoffhaltigen Bestandteilen ist ein Ester, Methylanthranilsäuremethylester, bemerkenswert. Zahlreiche neue Beobachtungen über ätherische Öle finden sich in den Geschäftsberichten von Schimmel & Co.

Der färbende Bestandteil der „blauen Öle", welche öfters bei der Destillation ätherischer Öle erhalten werden, ist von A. E. Sherndal[1]) isoliert und eingehend untersucht worden. Dieses „Azulen" besitzt die Formel $C_{15}H_{18}$ und steht in naher Beziehung zu den Sesquiterpenen. Es ist wahrscheinlich tricyklisch und enthält vier Äthylenbindungen. Verf. nimmt an, daß es eine isomere Verbindung der Naphtalinhomologen, $C_{10}H_8 . C_5H_{10}$, ist, und diskutiert mit Rücksicht auf seine intensive Färbung die möglichen Formulierungen seiner Konstitution.

II. Sauerstoffverbindungen.

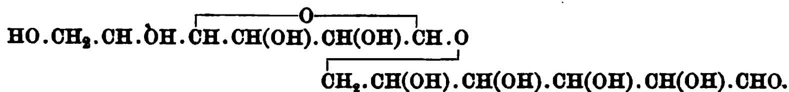
Die Untersuchungen auf diesem Gebiete beziehen sich in erster Linie auf die Kohlenhydrate und Glukoside. Es sind hier mehrere bemerkenswerte, wenn auch nicht bedeutende Fortschritte gemacht worden.

Über die Darstellung und Eigenschaften des kristallisierten d, l-Glycerinaldehyds (Schmelzp. 142°) sowohl aus Akrolein als aus Glycerin durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd liegen Mitteilungen von E. J. Witzemann[2]) vor.

Eine neue Pentose, nämlich das Epimere der Fukose, Epifukose, haben E. Votoček und J. Červený[3]) durch Umlagerung der Fukonsäure mittels Pyridin und Reduktion des Laktons der Epifukonsäure erhalten. Durch Reduktion der Fukose mit Natriumamalgam haben Votoček und R. Potměsil[4]) den entsprechenden Alkohol, Fucit, gewonnen. Durch Kombination von Fucit und Rhodeit entsteht racemischer Fucit (= d, l-Rhodeit).

G. Peirce[5]) hat die Konfiguration einiger Heptosen, Heptite und Heptonsäuren zu bestimmen versucht.

Aus dem Verhalten der Maltose bei der Oxydation ziehen W. L. Lewis und S. A. Buckborough[6]) den Schluß, daß dieselbe als γ, d-Glykosido-d-glykose mit der Glykosidobindung am primären Alkoholkohlenstoffatom zu formulieren ist:



HO.CH₂.CH.OH.CH.CH(OH).CH(OH).CH.O

CH₂.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 167, 1537. — [2]) Ibid. **36**, 1908, 2223. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 658. — [4]) Z. Zucker-Ind. Böhmen **39**, 198. — [5]) Journ. Biol. Chem. **23**, 327. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2385.

Ihre Molekularstruktur wäre also die von Fischer[1]) und von Nef[2]) angenommene.

Das große Interesse, welches der von Bourquelot, Hérissey und Coirre[3]) durchgeführten Synthese der Gentiobiose aus Glukose mittels Emulsin zukommt, veranlaßte G. Zemplén[4]), diese Versuche nachzuprüfen. Das Resultat war, daß das bei Einwirkung von Emulsin auf eine 50proz. Glukoselösung gebildete Disacharid mit der Gentiobiose identisch ist. Die biochemische Synthese der Maltose aus Glukose, welche E. Armstrong durchgeführt zu haben behauptet, steht mit allen Erfahrungen auf diesem Gebiete im Widerspruch. Dagegen war die Möglichkeit vorhanden, daß die von E. Fischer erhaltene i-Maltose mit der Gentiobiose identisch sein konnte. Wie aus den Versuchen Zempléns hervorgeht, ist dies indessen nicht der Fall.

Aus dem Xylosimin erhielten P. A. Levene und F. B. La Forge[5]) durch Einwirkung von Cyanwasserstoff und Verseifung mit Salzsäure die Xylohexosaminsäure, $CH_2OH.(CH.OH)_3.CH(NH_2).CO_2H$, die in ihr Lakton übergeführt werden kann. Durch Behandlung der Säure mit salpetriger Säure und nachheriger Oxydation mittels Salpetersäure bildet sich die α, α_1-Anhydro-i-zuckersäure, während das Lakton desamidiert und oxydiert die α, α_1, l-Anhydrozuckersäure (l-Epi-i-zuckersäure) liefert. Dieselben[6]) stellten auch die entsprechenden Derivate aus Lyxose dar.

Eine umfassende Untersuchung über Inosit und Pinit (Methyläther des Cyklohexanhexols) haben E. G. Griffin und J. M. Nelson[7]) veröffentlicht. Es werden zahlreiche, durch Acetylierung, Benzoylierung, Alkylierung usw. gewonnene Derivate dieser cyklischen, den Zuckerarten nahestehenden Verbindungen beschrieben. Die Versuche, aus Inosit durch Öffnung des Ringes eine Hexose herzustellen, führten noch nicht zu endgültigen Ergebnissen.

Über das Verhalten der Zuckerarten bei Einwirkung von Alkali- und Erdalkalicyaniden berichten E. Rupp und A. Hölzle[8]).

Ungefähr gleichzeitig mit E. Fischer[9]) haben J. C. Irvine, A. W. Fyfe und T. P. Hogg[10]) die Existenz eines dritten Methylglukosids, das γ-Methylglukosid, beobachtet. Sie berichten über Derivate dieses Glukosids, vor allem über die Tetramethyl-γ-glukose, und besprechen die in Betracht kommenden Konstitutionsformeln derselben.

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **25**, 2988 (1894). — [2]) Ann. Ch. **409**, 299. — [3]) Dieses Jahrb. XXIII, S. 228 (1913). — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 233. — [5]) Journ. of Biol. Chem. **21**, 351. — [6]) Ibid. **22**, 331. — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1552. — [8]) Arch. pharm. **253**, 404. — [9]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 204 (1914). — [10]) Journ. Chem. Soc. **107**, 524.

Die Alkylierung der Zuckerarten läßt sich nach W. N. Haworth[1]) mittels Alkylsulfat und Natronlauge durchführen, wenn man dafür sorgt, daß die Mischung niemals sauer oder stark alkalisch wird. Es wurden nach dieser Methode höher methylierte Derivate der Glukose, der Mannose und des Rohrzuckers dargestellt.

Aus dem durch direkte Kondensation gebildeten Glukosediaceton haben J. C. Irvine und J. L. A. Macdonald[2]) das Glukosemonoaceton gewonnen.

Das in der Rinde von *Salix discolor* vorkommende Glukosid, Salinigrin, ist anscheinend das Glukosid des m-Oxybenzaldehyds. Die Versuche von G. Bargellini und R. de Fazi[3]), dasselbe aus m-Oxybenzaldehyd und Acetobromglukose zu gewinnen, führten zu der Tetraacetylverbindung des m-Oxybenzaldehydglukosids, welches indessen bei der Verseifung nur harzige Substanzen lieferte. Nach derselben Methode hat F. Mauthner[4]) die Glukoside des m-Oxykumarins und der Protokatechusäure dargestellt. Jenes zeigt große Übereinstimmung mit dem Skimmin. Versuche von C. Bargellini[5]), die Synthese der Glukoside der Chalkone mit Acetobromglukose zu gewinnen, gaben schlechte Ausbeuten. Sie wurden aber leicht aus den Glukosiden der Oxyaldehyde (Helicin, Vanillin) durch Kondensation mit Oxyketonen mittels verdünnter Natronlauge erhalten.

In einer Abhandlung über die biochemische Synthese der Glukoside und Polysacharide gibt M. Bourquelot[6]) einen Überblick über seine gemeinschaftlich mit seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen über die hydrolysierende und synthetisierende Wirkung der Enzyme, die biochemische Synthese der Alkylglukoside, Alkylgalaktoside und Hexobiosen sowie über die Gleichgewichte, welche von den genannten einander entgegen wirkenden Vorgängen abhängig sind.

Von Resultaten der neuen Untersuchungen auf diesem Gebiete sind zu erwähnen die Synthesen des β-Monoglukosids des gewöhnlichen Propylenglykols und die Glukosidifizierung des Glycerins mit Emulsin und α-Glukosidase, welche von Bourquelot, M. Bridel und A. Aubry[7]) ausgeführt wurden. Bourquelot und G. Mougne[8]) haben die besten Bedingungen für die biochemische Gewinnung des β-Äthylgalaktosids und A. Aubry[9]) für die des α-Äthyl- und α-Methylglukosids zu erforschen versucht. In bezug auf die α-Alkyl-d-glukoside hat Bourquelot[10]) gefunden, daß die biochemische Glukosidbildung auch bei Butyl- und i-Butylalkohol gelingt.

---

[1]) Journ. Chem Soc. **107**, 8. — [2]) Ibid., S. 1701. — [3]) Gazz. chim. **45**, II, 10. — [4]) Journ. pr. Chem. [2] **91**, 174. — [5]) Gazz. chim. **44**, II, 520. — [6]) Journ. Pharm. Chim. [7] **10**, 361; Pharm. Weekblad **52**, 74. — [7]) Compt. rend. **160**, 214, 823; **161**, 41. — [8]) Journ. Pharm. Chim. [7] **10**, 157. — [9]) Ibid., S. 202. — [10]) Ann. chim. [9] **3**, 287.

Durch wiederholte Einwirkung von Emulsin auf eine Lösung von Äthylenglykol und Galaktose bzw. durch Maceration der Lösung mit untergäriger Hefe haben E. Bourquelot, M. Bridel und A. Aubry[1]) das β-Mono-d-galaktosid und das α-Mono-d-galaktosid des Äthylenglykols gewonnen. Weniger befriedigend waren die Versuche mit Propylenglykol.

Depside der Gentisinsäure wurden von F. Mauthner[2]) synthetisch dargestellt. Aus einer derselben, der Penta-3,6-dimethoxybenzoyl-p-oxybenzoesäure, wurde unter Vermittelung des Chlorids die Glukoseverbindung gewonnen.

Der medizinisch gründlich studierte, chemisch aber kaum erforschte wirksame Bestandteil aus *Apocynum cannabinum*, das Cymarin, ist von A. Windaus und L. Herrmanns[3]) untersucht worden. Es ist ein Glukosid, wie auch die anderen aus dem Pflanzenreich isolierten Herzgifte. Durch verdünnte Säuren wird es in Cymarigenin und Cymarose, den Methyläther eines Zuckers, $C_6H_{12}O_4$, allem Anschein nach Digitose, gespalten:



$$C_{30}H_{44}O_9 + H_2O = C_{23}H_{30}O_5 \cdot H_2O + C_7H_{14}O_4.$$

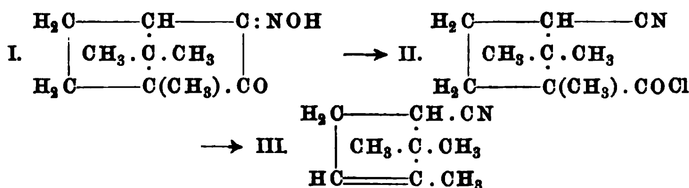
Die nahen Beziehungen des Cymarins zu den anderen Herzgiften ergeben sich nicht nur daraus, daß sich die Digitose hier als Methyläther wiederfindet, sondern auch daraus, daß das Cymarigenin mit dem Strophantidin identisch ist.

H. Kiliani[4]) hat eine Mitteilung über das von Kraft beschriebene Anhydrogitalin gemacht. Es hat wahrscheinlich die Formel $C_{34}H_{52}O_{12}$ und zerfällt bei der Hydrolyse in ein Genin, $C_{22}H_{32}O_6$, und 2 Mol. Digitose.

Neue Beiträge zur Kenntnis des Convallarins und seines Spaltungsproduktes, des Convallaretins, liefert eine Arbeit von J. Lindner[5]). Der Zucker des Glukosids ist wahrscheinlich Glukose.

Arbeiten aus der Kampfergruppe sind in geringerer Zahl als gewöhnlich vorhanden.

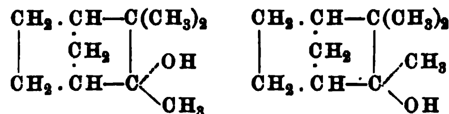
W. Borsche und W. Sander[6]) haben den i-Nitrosokampfer (I) durch Phosphorchlorid in Cyanlauronsäurechlorid (II) übergeführt. Ein Teil von diesem verliert aber sofort CO und HCl unter Bildung des Kamphoceensäurenitrils (III):



[1]) Compt. rend. **160**, 571, 674; **161**, 151. — [2]) Journ. pr. Chem. [2] **91**, 179. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 979, 991. — [4]) Ibid., S. 334. — [5]) Monatsh. Ch. **36**, 257. — [6]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 117.

Beim Auflösen von Nitrokampfer in Formamid beobachteten Th. M. Lowry und V. Steele[1]) die Bildung von dem Ammoniumsalz des Nitrokampfers (NH_3 durch Hydrolyse des Formamids entstanden) und einem Anhydrid desselben, $C_{20}H_{28}O_5N_2$.

Die neuesten Arbeiten O. Aschans[2]) auf diesem Gebiete beziehen sich auf die Isomerie des Methylkamphenilols und des Kamphenhydrats. Die Isomerie ist sterischer Art im Sinne der Formeln:



Sie stehen also in demselben Verhältnis zueinander wie Borneol zu i-Borneol. Weiter hat Aschan nachgewiesen, daß die Chloride, $C_{10}H_{17}Cl$, welche einerseits aus Kamphen durch Addition von Chlorwasserstoff, andererseits durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Borneol bzw. i-Borneol entstehen, strukturell identisch sind.

Die Konstitution der von Aschan vor einigen Jahren gewonnenen Kamphenonsäure als β-Karbonsäure des Kamphenilons [Hintikka[3])] ist von ihm[4]) jetzt bestätigt worden. Es ist ihm auch gelungen, die optischaktiven Formen dieser Säuren zu gewinnen.

Das i-Thujon, $C_{10}H_{16}O$, läßt sich, wie früher nachgewiesen wurde, sowohl nach der Methode von Paal und Skita als mit Natrium und Alkohol in gesättigtes Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, überführen. O. Wallach fand aber, daß diese auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen nicht identisch sind. Die Eigenschaften und Verschiedenheiten dieser als α- und β-Thujamenthon bezeichneten Verbindungen sowie die entsprechenden Thujamenthole und Thujamenthylamine wurden von Wallach[5]) eingehend untersucht. Da die Isomeren verschiedene Siedepunkte besitzen, könnte man geneigt sein, eine chemische Isomerie anzunehmen. Ein Anhalt für das Vorliegen einer solchen hat sich aber bislang nicht finden lassen.

Weiter hat O. Wallach eine Abhandlung über die Abwandlungsprodukte aus Methylheptanon und verwandten Verbindungen, welche den olefinischen Kampferarten nahe stehen, veröffentlicht[6]).

Eine ausführliche Untersuchung über Menthol und Mentholderivate, wie Menthylchlorid, Menthen, Menthan, Dimenthyl, Menthylphenyläther usw. ist von N. Kurssanow[7]) ausgeführt worden. Auch die stereochemischen Verhältnisse dieser Verbindungen werden in der be-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1038. — [2]) Öfvers. Finska Vet. Soc. förh. **57**, A. No. 12; Ann. Ch. **310**, 222. — [3]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 209 (1914). — [4]) Ann. Ch. **310**, 240. — [5]) Ibid. **408**, 163. — [6]) Ibid., S. 183. — [7]) Russ. P. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 815.

treffenden Abhandlung besprochen. Über homologe Menthole berichtet E. Boedtker[1]).

Das α-Santolinenon ist optisch-inaktiv. Es ist L. Francesconi, N. Granata und A. Sanna[2]) gelungen, dessen Hydroxylaminooxim mittels Kampfersulfonsäure optisch zu spalten, woraus die racemische Natur des α-Santolinenons hervorgeht. Die nähere Untersuchung dieses Hydroxylaminooxims durch Francesconi und Granata[3]) läßt erkennen, daß die für das α-Santolinenon angenommene Konstitution

CH_2
C
H_2C CO
H_2C CH_2
CH
$CH_3 . CH . CH_3$

die richtige ist.

Es ist nach verschiedenen mißglückten Versuchen R. Majima und J. Tahara[4]) gelungen, die Synthese des Hydrourushiols, eines der Hauptbestandteile des Japanlacks, synthetisch zu gewinnen, und zwar durch Kondensation von Dodekinnatrium mit o-Dimethylhydrokaffeesäurechlorid und Reduktion des erhaltenen Ketons. Aus dieser Synthese sowie aus dem Verhalten des Hydrourushiols läßt sich die Konstitution desselben durch die Formel I, also als 1, n-Pentadecyl-2,3-dioxybenzol, ausdrücken. Auch eine stellungsisomere Verbindung, i-Hydrourushiol (II), wurde von Majima und I. Nakamura[5]) synthetisch dargestellt. Zum weiteren Vergleich hat J. Kurosawa[6]) das ähnlich konstituierte, aber einfachere 1, n-Propyl-2, 3-dioxybenzol synthetisch aufgebaut.

I. OH, OH, $C_{15}H_{31}$ II. OC, OH, $C_{15}H_{31}$

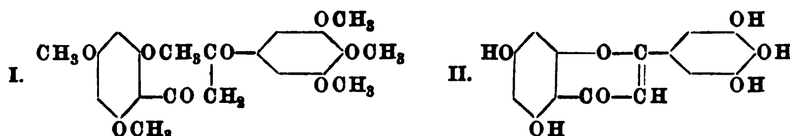
Nach vielen Versuchen ist es K. v. Auwers und P. Pohl[7]) gelungen, ein Kumaranonderivat in Fisetin überzuführen. Sie erhielten nämlich den Fisetintrimethyläther durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf Trimethoxybenzalkumaranondichlorid:

CH_3O O CCl.CHCl OCH_3 OCH_3 CO → CH_3O O C. C CO OH OCH_3 OCH_3

[1]) Bull. Soc. Chim. [4] 17, 360. — [2]) Gazz. chim. 44, II, 354. — [3]) Ibid. 45, I, 167. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. 46, 1593, 1606. — [5]) Ibid., S. 1597. — [6]) Ibid., S. 1603. — [7]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 85.

Die Ausbeute ist keine gute (6 Proz.) und die Methode besitzt daher nur theoretisches Interesse als eine zweite Synthese des Fisetins, durch die seine Konstitution erneut bewiesen wird.

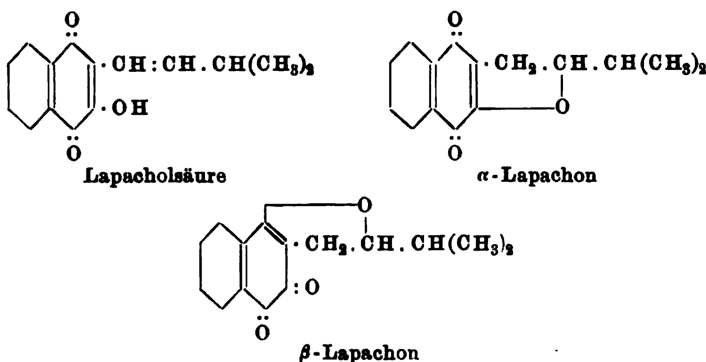
Aus dem synthetisch bereiteten Hexamethoxybenzoylacetophenon (I) haben G. Bargellini und Lydia Monti[1]) (mittels Jodwasserstoff) ein Pentaoxyflavon (II) dargestellt. Aus demselben hoffen die Verff. das entsprechende Flavonol, das Myricetin, gewinnen zu können.



Durch die Überführung des Hesperidins in Methylluteolin haben O. A. Oesterle und R. Kueny[2]) die Richtigkeit der Tutinschen Formel bewiesen und das Hesperidin in Zusammenhang mit den Farbstoffen der γ-Pyronreihe gebracht.

Durch Entmethylierung des 2, 3, 4, 6, 4′-Pentamethoxybenzoylacetophenons, welches aus dem entsprechenden Tetramethoxyacetophenon und Anissäuremethylester entsteht, erhielt G. Bargellini[3]) ein Tetraoxyflavon, das mit dem natürlichen Scutellarein, einem Spaltungsprodukt des Scutellarins, identisch ist. Dadurch bestätigt sich, daß das Scutellarein eine der zwei von Goldschmiedt und Zerner[4]) aufgestellten Formeln besitzt.

Das Verhalten der Lapacholsäure und einiger ihrer Derivate bei der Reduktion ist von Lydia Monti[5]) untersucht worden. Die Resultate ihrer Untersuchungen stimmen gut überein mit der Formel der Lapachonsäure von Paternò und denen der Lapachone von Hooker.



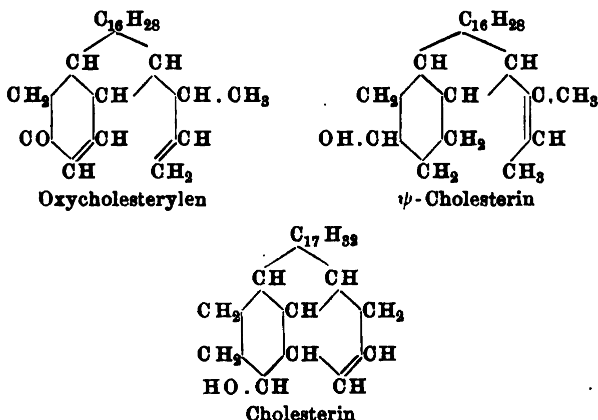
---

[1]) Gazz. chim. **45**, I. 64. — [2]) Arch. pharm. **253**, 383. — [3]) Gazz. chim. **45**, I, 69. — [4]) Dieses Jahrb. XX, S. 217 (1910). — [5]) Gazz. chim. **45**, II, 51.

Über Darstellung, Eigenschaften und chemisches Verhalten des giftigen Bestandteils des Wasserschierlings (Cicuta) berichtet C. A. Jacobson[1]). Das Cicutoxin besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{26}O_3$ und stellt ein komplexes Pyronderivat dar, für das Verf. eine Konstitutionsformel aufstellt.

Die von I. J. Rinkes[2]) beobachtete Bildung des Methylglyoxals bei der Oxydation des Methylbixins liefert eine Stütze für die Bixinformel von Hasselt.

Die Untersuchungen über Cholesterin sind von A. Windaus weitergeführt worden. Zusammen mit C. Resau hat er[3]) die Oxydation des Cholesterylacetats mit Chromsäure eingehender untersucht. Das auf diesem Wege erhältliche β-Oxycholestenol, $C_{27}H_{44}O_2$, spaltet leicht Wasser ab und geht in Oxycholesterylen, $C_{27}H_{42}O$, über, welches wahrscheinlich ein doppelt ungesättigtes Keton ist. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert es einen Alkohol, $C_{27}H_{46}O$, ψ-Cholesterin, welches das erste künstlich dargestellte Strukturisomere des Cholesterins darstellt. Für das Cholesterin selbst hat Windaus eine neue Formel aufgestellt:



Oxycholesterylen ψ-Cholesterin

Cholesterin

Nach einer Mitteilung von Windaus hat Th. Westphalen[4]) (†) bei Oxydation des Cholesterins mit Benzopersäure, der Theorie gemäß, Cholesterinoxyd erhalten, und zwar in zwei Formen (α- und β-), indem ein Sauerstoffatom direkt an der Stelle der doppelten Bindung (siehe Formel oben) aufgenommen wird. Sie liefern beim Erhitzen mit Wasser unter Aufspaltung der Oxydbindung Cholestantriole. Über die Hydrierung des Cholesterins nach Willstätter und Hatt (Bildung von Dihydro-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 916. — [2]) Chem. Weekblad **12**, 926. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **46**, 851. — [4]) Ibid., S. 1064.

cholesterin), sowie über die Halogen- und Ozonanlagerung berichten O. v. Fürth und G. Felsenreich[1]). Neue Oxydationsprodukte des Cholesterins sind von St. Minovici und Th. Zenovici-Eremie[2]) gewonnen worden.

Windaus und C. Uibrig[3]) haben das Koprosterin in den entsprechenden Kohlenwasserstoff, Koprostan, verwandelt und festgestellt, daß dasselbe von dem β-Cholestan verschieden ist. Dagegen ist es überraschenderweise identisch mit dem ψ-Cholestan von Mauthner. Das Koprosterin ist also der Alkohol der ψ-Cholestanreihe.

Neue Derivate des Sitosterins und Stigmasterins werden von A. Heiduschka und H. W. Gloth[4]) beschrieben.

III. Stickstoffverbindungen.

Eine neue Polypeptidsynthese durch Einwirkung von Glycerin auf Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Leucin) ist von L. C. Maillard[5]) beschrieben und dynamisch untersucht worden. Die Kondensation verläuft in zwei Richtungen, einerseits unter Bildung von Cykloglycylglycin, andererseits unter Bildung von Triglycylglycin, welches dann weiter anhydrisiert wird. Verf. macht einen Versuch, den Mechanismus dieser Reaktionen zu erklären. Für die Bildung des Cykloglycylglycins stellt er folgenden Reaktionsverlauf auf:

$$\underset{\text{Glycin}}{H_2N.CH_2.COOH} + \underset{\text{Glycerin}}{HO.R} = H_2O + \underset{\text{Glycerylglycinat}}{H_2N.CH_2.COO.R}$$

$$\begin{array}{c} H.NH.CH_2.COO.R \\ + \\ RO.CO.CH_2.NH.H \end{array} = \underset{\text{Cykloglycylglycin}}{\begin{array}{l} NH.CH_2.CO \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CO.CH_2.NH \end{array}} + 2\,R.OH$$

Über die Verbindungen der Polypeptide mit Neutralsalzen (Metallchloride) berichten P. Pfeiffer und Fr. Wittka[6]). Sie sind nicht als Metallammoniake zu betrachten, sondern man muß annehmen, daß das Metallatom der Metallsalzkomponenten an den Sauerstoff der Aminosäurekomponenten gebunden ist.

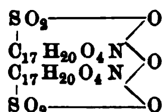
Mit Rücksicht auf die physiologisch-chemische Wichtigkeit des Arginins für den Aufbau der Eiweißkörper hat A. Clementi[7]) Versuche zur Einführung des Guanidinkerns in das Molekül der Polypeptide angestellt. Es gelang ihm, aus Glycylglycin mit Cyanamid das Guanidoglycylglycin, $NH_2(NH):C.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH$, zu gewinnen. Dieses wird aber nicht von Trypsin oder Erepsin gespalten.

---

[1]) Biochem. Z. **69**, 416. — [2]) Buletinul de Chimie **17**, 171; Zentralbl. **87**, I, 461. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 857. — [4]) Arch. pharm. **253**, 415. — [5]) Ann. chim. phys. [9] **2**, 210; **3**, 48. — [6]) Ber. D. Chem. Ges. **46**, 1289. — [7]) Gazz. chim. **45**, I, 56.

Über Opiumalkaloide haben wir Arbeiten von M. Freund, F. L. Pyman und M. Tiffeneau zu berücksichtigen. Freund und K. Fleischer[1]) haben nachgewiesen, daß das Papaverin, ähnlich dem Narkotin und Hydrokotarnin, in der Stellung 5 des i-Chinolinringes ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthält. Es läßt sich mit Opiansäure und mit Formaldehyd zu Opian(lakt)ylpapaverin und Methylendipapaverin kondensieren. Auf Grund einer näheren Untersuchung des Pavins, welches bei der Reduktion des Papaverins entsteht, hat Pyman[2]) Schlüsse über die Konstitution desselben und seiner Derivate gemacht.

Das Aminoxyd, welches bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Morphin entsteht, wird durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in eine saure Verbindung, $C_{34}H_{40}N_2S_2O_{15}$, verwandelt. Freund und E. Speyer[3]) haben diese Verbindung von neuem untersucht und sprechen sie als das innere Salz der Morphinoxydsulfosäure an:



Die Arbeiten von M. Tiffeneau[4]), welche zum Teil gemeinschaftlich mit Porcher ausgeführt wurden, betreffen die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Alkaloide der Morphinreihe (Morphin, Thebain, Kodein, Apomorphin und Derivate). Bei einigen findet eine doppelte Sprengung des Ringes zwischen N und C statt, bei anderen nicht. Das verschiedene Verhalten beruht nach Tiffeneau auf einem verschiedenen Sättigungsgrad eines der Sechsringe des Phenanthrenkomplexes.

J. Gadamer[5]) hat seine Erfahrungen in bezug auf die Aufspaltung der N-Methylderivate der Methyläther des Apomorphins, Bulbokapnins und Korytuberins zu den entsprechenden Methinbasen mitgeteilt. Es bilden sich Gemische aus den optisch-aktiven und inaktiven Basen.

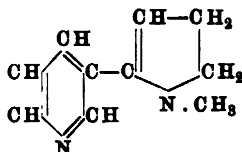
M. Freund und K. Fleischer[6]) haben eine zweite Abhandlung über das Berberin veröffentlicht, die sich nicht kurz referieren läßt. Die Untersuchung umfaßt eine große Anzahl Dihydroberberin- und Tetrahydroberberinderivate und hat eine Klärung der Frage nach der Konstitution fast aller in der früheren Abhandlung[7]) beschriebenen Berberinabkömmlinge herbeigeführt. Es wird eine tabellarische Zusammenstellung derselben mit ihren veränderten, richtigeren Bezeich-

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 406. — [2]) Journ. Chem. Soc. **107**, 176. — [3]) Ber. D. Chem. **48**, 497. — [4]) Bull. Soc. Chim. [4] **17**, 67, 109, 114. — [5]) Arch. Pharm. **253**, 266. — [6]) Ann. Chem. **409**, 188. — [7]) Dieses Jahrb. XXIII, S. 242 (1913).

nungen gegeben. In einem besonderen Abschnitt werden die stereochemischen Beziehungen der Tetrahydroberberine besprochen.

Durch Einwirkung von Chlorwasser auf Chininchlorhydrat in salzsaurer Lösung findet nach A. Christensen[1]) Anlagerung von unterchloriger Säure statt. Es bildet sich, je nach der angewandten Chlormenge, Chininoxychlorid, $C_{18}H_{21}O_2N_2 . CH(OH) . CH_2Cl$, bzw. $C_{18}H_{21}O_2N_2 . CHCl . CH_2OH$ oder 5-Chlor-6-oxycinchoninoxychlorid, $HO.C_9H_4ClN.C_8H_{12}(OH).CH(OH).CH_2Cl$. Bei noch größerer Chlormenge (6 At.) entsteht 5-Dichlor-6-ketocinchoninoxychlorid, $C_{19}H_{21}O_3N_2Cl_3$.

Aus dem Tabakextrakt von türkischen Tabakabfällen hat E. Noga[2]) in kleiner Menge folgende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Alkaloide erhalten: Nikotoin, $C_8H_{11}N$, Nikotein und i-Nikotein, $C_{10}H_{12}N_2$, sowie Nikotellin, $C_{10}H_8N_2$. Für das i-Nikotein stellt Verf. folgende Konstitutionsformel auf:



Die Synthese des Hygrins haben K. Hess und H. Fink[3]) veranlaßt, weitere Versuche über die Einwirkung von Derivaten der Dreikohlenstoffreihe auf Pyrrol anzustellen, um womöglich auch das Cuskhygrin und Tropin der Synthese zugänglich zu machen. Durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf Pyrrolkalium erhielten sie ein N-Pyrrylpropanoxyd, $C_4H_4 : N . CH_2 . CH . CH_2$, welches das Ausgangs-



material für eine Reihe von Umwandlungen wurde.

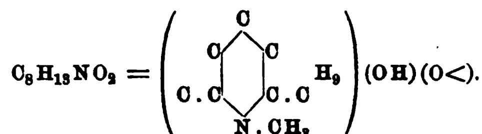
Über Strychnin und Brucin haben R. Ciusa und L. Vecchiotti[4]) einige ergänzende Mitteilungen gemacht. Die aus i-Strychnin bei Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung und nachheriger Behandlung mit Alkohol erhaltene Verbindung hat sich als das Hydrobromid einer Base, $C_{23}H_{27}O_2N_2Br_3$, erwiesen. Aus dem Brucinderivat Kakothelin stellten die Verff. ein Dioxim dar, das eingehend untersucht wurde.

Über die Spaltung der Strychninolon-a-säure berichten H. Leuchs und G. Schwaebel[5]). Das Baryumsalz derselben zerfällt mit Bromwasserstoffsäure erwärmt in Oxalsäure und eine Aminosäure, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, die näher untersucht wurde.

Das basische Spaltungsprodukt des Skopolamins, das Skopolin, ist konstitutionell nicht aufgeklärt. K. Hess und A. Suchier[6]) haben

[1]) Ber. D. Pharm. Ges. **25**, 256. — [2]) Zentralbl. **86**, I, 484 (1915). — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1986. — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei [5] **23**, II, 480. — [5]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1009. — [6]) Ibid., S. 2057.

dasselbe unter Vermittelung eines Hydroskopolins zu Skopolinsäure, $C_8H_{13}NO_4$, oxydativ abgebaut. Diese Säure ist mit der von Hess und F. Wissing[1]) synthetisch dargestellten α,α'-Methylhexahydrolutidinsäure identisch. Dadurch ist der Beweis erbracht, daß Skopolin ein Alkaloid der Piperidinreihe ist und daß sich die noch fraglichen Kohlenstoffatome beiderseits in α'-Stellung zum Stickstoffatom anreihen:



Bei der Oxydation des Akonitins in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat entsteht Oxonitin. Dasselbe ist von G. Barger und Ellen Field[2]) untersucht worden. Seine Zusammensetzung stimmt ziemlich gut mit den von Brady erhaltenen Zahlen überein. Eine definitive Formel läßt sich aber vorläufig nicht aufstellen.

Die weiteren Untersuchungen von E. Schmidt[3]) und A. Eberhard[4]) über Ephedrin beziehen sich hauptsächlich auf das Verhalten des Methylephedrinmethylhydroxyds. Eberhard hat ein Methylaminoäthylphenylkarbinol, $C_6H_5.CH(OH).CH(NH.CH_3).CH_3$, synthetisch dargestellt, welches, abgesehen von dem fehlenden Drehungsvermögen, große Ähnlichkeit mit dem ψ-Ephedrin zeigt. Ob i-ψ-Ephedrin vorliegt, konnte nicht sicher ermittelt werden.

G. Oddo und M. Cesaris[5]) haben wieder eine neue Abhandlung über das *Solanin sodomaeum* veröffentlicht. Sie haben das *Solanidin sodomaeum*, dessen Äther und Azoverbindung und ihre Zersetzungsprodukte, sowie die Einwirkung wasserentziehender und oxydierender Mittel auf dasselbe untersucht.

Aus den Mutterlaugen von der Gewinnung des Arekolinbromhydrats hat H. Emde[6]) ein mit dem Arekolin isomeres Alkaloid, $C_8H_{13}O_2N$, Arekolidin, isoliert.

Das Yohimbin, $C_{22}H_{28}O_3N_2$, ist von G. Barger und Ellen Field[7]) untersucht worden. Es gibt bei der Destillation mit Natronkalk ein Äthyl- oder Dimethylindol und anscheinend ein Dimethylchinolin und enthält also wahrscheinlich einen Indol- und einen Chinolinring.

Die angegebene Formel des Yohimbins wird von L. Spiegel[8]) bestätigt. Er fand, daß das Yohimbin ein Dimethylderivat der Yohimboasäure, $C_{20}H_{24}N_2O_3$, ist und konnte bei der Verseifung desselben ein

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1907. — [2]) Journ. Chem. Soc. **107**, 231. — [3]) Arch. Pharm. **253**, 52. — [4]) Ibid., S. 62. — [5]) Gazz. chim. **44**, II, 181. — [6]) Apoth.-Ztg. **30**, 240. — [7]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1025. — [8]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 2077.

Zwischenprodukt, ein Monomethylderivat, Mesoyohimbin, $C_{21}H_{26}N_2O_3$, isolieren. Die Identität des Yohimbins mit Quebrachin ist, wie Spiegel[1]) darlegt, keineswegs bewiesen. Dagegen kommt offenbar Yohimbin in der Quebrachorinde vor.

Eine umfassende Untersuchung über die Alkaloide der Kalabarbohne hat M. Polonovski[2]) veröffentlicht. Außer dem Eserin, über dessen Derivate berichtet wird, hat er zusammen mit Ch. Nitzberg[3]) ein neues Alkaloid der Bohne isoliert, das Geneserin, $C_{15}H_{21}O_3N_3$, welches Derivate ähnlich denen des Eserins bildet, wie Geneserolin und Generethol. Das Geneserin kann durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und auch von schwefliger Säure direkt in Eserin umgewandelt werden. Dem Eserin dürfte die Formel $CH_3.NH.CO.OC_{13}H_{17}N_2$ und dem Geneserin die Formel $CH_3.NH.CO.OC_{13}H_{17}ON_2$ zukommen.

Die N-Monomethylderivate der physiologisch wichtigen α-Aminosäuren waren meistens nur in der racemischen Form bekannt. E. Fischer und W. Lipschitz[4]) haben das von Fischer und Bergmann benutzte Methylierungsverfahren (Behandlung mit Toluolsulfochlorid und nachherige Methylierung) auf die optisch-aktiven Aminosäuren übertragen. Ohne Schwierigkeiten wurden in dieser Weise die N-Monomethylderivate des d-Alanins, l-Leucins und der beiden optisch-aktiven Phenylalanine gewonnen. Auf einem Umwege konnte auch das l-N-Methyltyrosin erhalten werden, welches sich identisch mit dem von G. Goldschmiedt[5]) gewonnenen Ratanhin (Surinamin) erwies.

Über eine neue Synthese der Glykocyamidinverbindungen und die Umwandlungen von Glykocyamidin in Isomere des Kreatinins berichten T. B. Johnson und B. N. Nicolet[6]).

C. Th. Mörner[7]) hat den interessanten Nachweis geführt, daß bei der Oxydation der Eiweißstoffe mit Salpetersäure eine gegenüber dieser resistente Schwefelverbindung entsteht, welche sich als Methylsulfonsäure herausstellte.

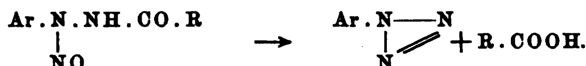
Die Untersuchungen von W. Küster[8]) über Bilirubin und andere Gallenfarbstoffe (Choleprasin) werden an anderer Stelle besprochen. Daß das Bilirubin ein Gemenge zweier Modifikationen ist, wird durch Beobachtungen Küsters bestärkt.

Unter den zahlreichen Untersuchungen über andere künstliche Stickstoffverbindungen dürfen folgende eine spezielle Berücksichtigung finden.

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 2088. — [2]) Bull. Soc. Chim. [4] **17**, 235. — [3]) Ibid., S. 244, 290. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 360. — [5]) Dieses Jahrb. XXII, S. 227 (1912). — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2416. — [7]) Z. physiol. Ch. **93**, 175. — [8]) Ibid. **94**, 136, 163.

Während siedendes Wasser die Acylarylnitrosohydrazine in Acylarylhydrazine überführt, verläuft, wie G. Ponzio und G. Canuto[1]) fanden, die Reaktion bei Einwirkung von Natronlauge anders. Unter Abspaltung des Acylrestes bilden sich (wenn R. aliphatisch ist) Arylazide:

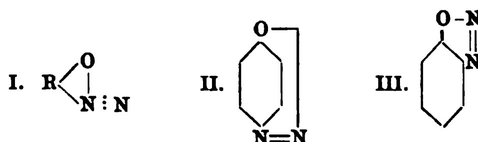


T. Curtius[2]) hat gemeinschaftlich mit K. Hochschwender eine ausführliche Arbeit über die Hydrazide und Azide der Oxalsäure veröffentlicht. Es werden unter anderem beschrieben das verhältnismäßig beständige Azid der Oxalsäure, $N_3.CO.CO.N_3$, das Azid der Oxaminsäure, $NH_2.CO.CO.N_3$, das Hydrazidioxamid, $NH_2.CO.CO.NH.NH.CO.CO.NH_2$, usw.

Das Monohydrazon des Diacetyls, $CH_3.CO.C(:N.HH_2).CH_3$, ist von O. Diels und K. Pflaumer[3]) isoliert worden. Durch Oxydation desselben entsteht das Azibutanon, $CH_3.CO.C(:N_2).CH_3$, eine orangefarbene Flüssigkeit von betäubendem, ätherischem Geruch. Es besitzt eine große Reaktionsfähigkeit. Von Wasser wird es in Dimethylketol, $CH_3.CO.CH(OH).CH_3$, übergeführt, von Anilin unter Umlagerung in i-Butyrylanilid, $(CH_3)_2.CH.CO.NH.C_6H_5$.

Das bisher unbekannte symmetrische Triaminopyridin wurde von H. Meyer und E. v. Beck[4]) (†) gewonnen.

Über die Konstitution der inneren Diazooxyde (Diazophenole) wollen G. T. Morgan und J. W. Porter[5]) geltend machen, daß sie nicht, wie A. Klemenc[6]) es tut, als Diazoniumphenole aufgefaßt werden können, schon deshalb, weil sie gefärbt sind, sondern daß ihnen die cyklische Diazooxydformel zukommt (II und III):



Diese nahestehenden Verbindungen haben E. Nölting und F. Steimle[7]) erhalten bei Diazotierung der nitrierten und bromnitrierten o-Anisidine.

Die Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Chinon führt nach E. Olivieri-Mandalà und E. Calderaro[8]) zu Triazohydro-

---

[1]) Gazz. chim. 45, II, 29. — [2]) Journ. pr. Ch. [2] 91, 415. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 223. — [4]) Monatsh. Ch. 36, 731. — [5]) Journ. Chem. Soc. 107, 645. — [6]) Ber. D. Chem. Ges. 47, 1407. — [7]) Bull. Soc. Chim. [4] 17, 389. — [8]) Gazz. chim. 45, I, 307; II, 120.

chinon, $(OH)_2C_6H_3.N_3$, welches schon von sehr verdünnten Alkalien unter Abgabe von Stickstoff und Ammoniak zerfällt. Dabei müßte das Oxy-o-benzochinon entstehen, das aber nicht isoliert werden konnte.

Aus 4-Aminoantipyrin und Phosgengas erhielt M. Göttler[1]) den Diantipyrylharnstoff, $CO<\begin{matrix}NH.Antipyryl\\NH.Antipyryl\end{matrix}$.

Er besitzt antipyretische, aber, wie es scheint, nicht antineuralgische Wirkungen.

IV. Schwefelverbindungen.

Von neuen einfacheren Schwefelverbindungen, die im Berichtsjahre dargestellt wurden, sind die β-Sulfiddibuttersäuren (s. S. 52) und die schwefelhaltigen Derivate der Krotonsäure (s. S. 54) zu erwähnen. Unter diesen haben H. Scheibler und W. Bube[2]) den β-Merkaptokrotonsäureester, $CH_3.C(SH):CH.COOC_2H_5$, das Schwefelanalogon des Acetessigesters, beschrieben.

Thioamide der Oxysäuren waren bisher nicht bekannt. Solche erhielt A. Albert[3]) aus Oxysäurenitrilen durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff, wenn die Hydroxylgruppe durch eine Acetyl- oder Benzoylgruppe gegen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs geschützt ist. Die erhaltenen Amide besitzen folgende Konstitution: $R.CH(O.CO.CH_3).CS.NH_2$.

Das 1,4-Naphtol-merkaptan erhielten Th. Zincke und J. Ruppersberg[4]) aus der α-Naphtolsulfonsäure mit Hilfe der Karbäthoxyverbindung. Verschiedene Derivate desselben (Naphtoldisulfid, Naphtolmethylsulfid, Naphtolmethylsulfon usw.) wurden dargestellt. Eine entsprechende Untersuchung über das 1-Napthol-5-merkaptan hat H. Rennert[5]) (†) ausgeführt.

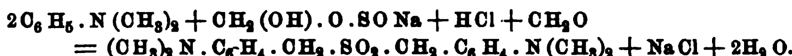
Durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Natriumäthylthiosulfat hat A. Gutmann[6]) eine zitronengelbe Lösung erhalten, die offenbar die Kaliumverbindung des Thioäthylhydropersulfids, $C_2H_5.S.S.H$, enthält. Beim Kochen der Lösung zerfällt es in Äthylmerkaptan und Schwefel. Dieses beiderseitig geschwefelte Äthylhydroperoxyd, wie auch die dialkylierten Disulfide, verhalten sich wie Wasserstoffsuperoxydderivate, obwohl sie gar keinen Sauerstoff enthalten[7]).

Die Verbindungen, welche aus formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Rongalit) bei Einwirkung von Basen und Formaldehyd entstehen, sind jetzt von A. Binz, O. Limpach und W. Janssen[8]) (†) in

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1765. — [2]) Ibid., S. 1445. — [3]) Ibid., S. 470. — [4]) Ibid., S. 120. — [5]) Ibid., S. 1162. — [6]) Ibid., S. 459. — [7]) Dieses Jahrb. XXIII, S. 177 (1913). — [8]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1069.

bezug auf ihre Konstitution klargestellt worden. Der aus Dimethylanilin erhältliche Körper entsteht nach der Gleichung:



$$2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH_2(OH).O.SONa + HCl + CH_2O$$
$$= (CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.SO_2.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + NaCl + 2H_2O.$$

Also die so gebildeten Sulfone sind Aminderivate des hypothetischen Dioxydimethylensulfons, $HO.CH_2.SO_2.CH_2.OH$, und ihr Entstehen ist ein Gegenstück zur Bildung des Dimethylsulfons aus Natriumhydrosulfit und Dimethylsulfat. Bemerkenswerterweise verleiht die SO_2-Gruppe hier den benachbarten Wasserstoffatomen keine Beweglichkeit.

Durch Umsetzung zwischen dem Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelkohlenstoff hat F. Sommer[1]) azidodithiokohlensaures Natrium, $N_2:N.CS.SNa + 4H_2O$, erhalten. Ähnlich werden die Kalium- und Baryumsalze gebildet. Sie sind auffallend beständig.

Der Sauerstoff im Sacharin läßt sich mit Hilfe von Phosphorsulfid durch Schwefel ersetzen. Das Thiosacharin, $C_6H_4\langle{}^{CS}_{SO_2}\rangle NH$, wurde in dieser Weise von Anna Mannessier[2]) gewonnen. Es hat saure Eigenschaften und schmeckt bitter. Mit Acetylchlorid liefert es das Acetylderivat des Sacharins, nicht des Thiosacharins. Mit Dimethylsulfat läßt es sich aber unverändert methylieren.

Es ist O. Hinsberg[3]) gelungen, Sulfone der Thiophenreihe darzustellen, nämlich aus Tetraphenylthiophen (Thionessal) und 3,4-Diphenylthiophen, durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd. Dieses Ergebnis zeigt, daß der Schwefel der beiden Thiophene sich Sauerstoff gegenüber wie zweiwertiger Sulfidschwefel verhält, was bei der Indifferenz des Thiophens und seiner Derivate Jodalkylen gegenüber nicht zu erwarten war.

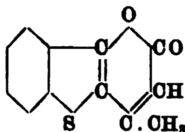
Durch Einwirkung von α-Thienylmagnesiumjodid auf Di-α-thienylketon gewannen A. Tschitschibabin und N. Gawrilow[4]) das Tri-α-thienylkarbinol, $(C_4H_3S)_3C.OH$, welches orangefarbene Salze liefert. Als Base nimmt es eine Mittelstellung zwischen Triphenylkarbinol und den echten Farbbasen ein.

Über Synthesen von Derivaten des 3-Oxythionaphtens liegt eine weitere Mitteilung von S. Smiles und B. N. Ghosh[5]) vor. Als Neben-

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1833. — [2]) Gazz. chim. **45**, I, 540. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1611. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1614. — [5]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1377.

produkt bei der Kondensation zwischen Thiolbenzoesäure und Acetessigester wurde ein Methylthionaphtakumarin erhalten:

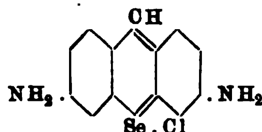


V. Verbindungen anderer Elemente.

Die Neugewinnungen auf diesem Gebiete beziehen sich auch in diesem Berichtsjahre vorwiegend auf die Arsen- und Selenverbindungen.

Unsere Kenntnisse der selenhaltigen organischen Verbindungen sind durch die Darstellung der Selenaldehyde bereichert worden. L. Vanino und A. Schinner[1]) bereiteten Selenoformaldehyd, CH_2Se, Selenoacetaldehyd, $CH_3.CSeH$ u. a. durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Selenwasserstoff auf die entsprechenden Aldehyde. Das Selenbenzaldehyd tritt in verschiedenen Formen auf. Es wurden drei Modifikationen (α-, β- und γ-) erhalten. Um Selen in organische Verbindungen einzuführen haben A. Pieroni und C. Coli[2]) sowie Pieroni und G. Balduzzi[3]) die Grignardsche Reaktion, Einwirkung von Selenbromid auf Alkyl- bzw. Phenylmagnesiumverbindungen, benutzt. Dasselbe Thema bearbeiteten W. Strecker und A. Willing[4]). Sie haben Selenchlorid, Selenylchlorid, Selentetrachlorid und Selenbromid auf Phenyl- und Benzylmagnesiumchlorid einwirken lassen und verschiedene Phenyl- und Benzylderivate des Selens erhalten.

Es ist P. Ehrlich und H. Bauer[5]) gelungen, ein Selenderivat der Pyroninfarbstoffreihe zu gewinnen, nämlich das 3,6-Diaminoselenopyronin (Diaminoxanthoselenonium):



Der Farbstoff ist dem entsprechenden Thiopyronin sehr ähnlich, es fehlt ihm aber die Fluoreszenz.

Ausgehend von Phenylmagnesiumbromid und Tellurbromid stellte K. Lederer[6]) das Diphenyltellurid und das Diphenylditellurid, $(C_6H_5)_2Te_2$, dar und dann weiter die Phenyltellurinsäure (als Nitrat),

[1]) Journ. pr. Ch. [2] 91, 116. — [2]) Gazz. chim. 44, II, 349. — [3]) Ibid. 45, II, S. 106. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 196. — [5]) Ibid., S. 502. — [6]) Ibid., S. 1345.

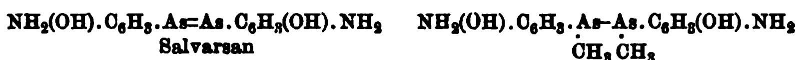
$C_6H_5.TeO.NO_3$, und das Diphenylbenzyltelluroniumbromid, $(C_6H_5)_2(C_7H_7)TeBr$. In analoger Weise wurden auch die Ditolyltelluride gewonnen[1]).

K. Lederer[2]) hat auch seine Untersuchungen über aromatische Telluretinverbindungen fortgesetzt und abgeschlossen. Es werden neue Derivate des Diphenyl- und Ditolyltelluretins beschrieben, die durch Einwirkung von Jodessigsäureester, α-Brompropionsäure u. a. auf die Diphenyl- und Ditolyltelluride entstehen.

Aus der chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses sind wiederum mehrere Arbeiten über organische Arsenverbindungen hervorgegangen. P. Karrers[3]) Untersuchung über Stilbenarsinsäuren hat besonders deswegen Interesse, weil sie zu Arsenostilbenderivaten geführt hat, in denen die Phenylreste durch zwei Brücken, die eine aus zwei Arsenatomen, die andere aus zwei Kohlenstoffatomen bestehend,

As : As

geführt hat, z. B. Diaminoarsenostilben, $NH_2.C_6H_3—CH:CH—C_6H_3.NH_2$. — Aus dem Nachlaß von A. Bertheim[4]) ist eine Mitteilung über sekundäre aliphatisch-aromatische Arsinsäuren veröffentlicht worden, in der eine Verbindung 3,3'-Diamino-4,4'-dioxydiphenyldimethyldiarsin beschrieben wird, die in naher Beziehung zum Salvarsan steht:


$NH_2(OH).C_6H_3.As{=}As.C_6H_3(OH).NH_2$ Salvarsan $NH_2(OH).C_6H_3.As{-}As.C_6H_3(OH).NH_2$ (an den As-Atomen: CH_3 CH_3)

Die dem Salvarsan eigentümliche gelbe Farbe ist durch die Aufhebung der Arsendoppelbindung verschwunden. Die Giftigkeit ist erhöht, die therapeutische Wirkung aber herabgesetzt. — Über die Resorcinarsinsäure und deren Reduktionsprodukt, Arsenoresorcin, berichtet H. Bauer[5]). Derselbe[6]) stellte auch das 2,2'-Dioxy-4,4'-diaminoarsenobenzol dar, welches wegen seiner Isomerie mit dem Salvarsan Interesse hat, an therapeutischer Wirkung aber diesem Heilmittel nachsteht.

Die organischen Arsenoverbindungen (mit dreiwertigem Arsen) bilden leicht komplexe Metallverbindungen. Solche, namentlich die des Salvarsans, sind von P. Ehrlich und P. Karrer[7]) dargestellt und untersucht worden.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß P. Karrer[8]) ein o-karboxyliertes Diaminodioxyarsenobenzol und A. Michaelis[9]) die früher nicht bekannten o- und p-Arsenobenzoesäuren, $CO_2H.C_6H_4.As:As.C_6H_4.CO_2H$, dargestellt haben.

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 2049. — [2]) Ibid., S. 1944. — [3]) Ibid., S. 305. — [4]) Ibid., S. 350. — [5]) Ibid., S. 509. — [6]) Ibid., S. 1579. — [7]) Ibid., S. 1634. — [8]) Ibid., S. 1058. — [9]) Ibid., S. 870.

G. Grüttner und M. Wiernik[1]) haben die Angaben über die Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylantimon einer Revision unterworfen und berichten über die Darstellung gemischter Alkylarylstibine.

Über organische Siliciumverbindungen liegen neue Untersuchungen von G. Martin[2]) sowie von J. A. Meads und F. S. Kipping[3]) vor. Jener hat die Silikooxalsäure, Mesosilikooxalsäure und des Hexaäthoxysilikoäthans untersucht, während diese weitere Beiträge zur Kenntnis der Silikonsäuren gebracht haben.

Zum Nachweis der Oxygruppe in Phenolen und Phenolkarbonsäuren haben O. Hauser und A. Levite[4]) früher die Titansäure empfohlen. Sie berichten jetzt[5]) über die Zusammensetzung der Oxydititanhexasalicylsäure sowie über die Phenoltitansäuren. Während die Derivate der einwertigen Phenole vom Typus $(C_6H_5O)_4Ti$ leicht zersetzt werden, zeigen die Verbindungen mit den mehrwertigen Phenolen (Brenzkatechin, Pyrogallol) eine relativ große Beständigkeit. In naher Beziehung zu den von Hauser und Levite erhaltenen Verbindungen stehen diejenigen, welche A. Rosenheim[6]) (gemeinschaftlich mit R. Schnabel und R. Bilecki) bei Einwirkung von Titantetrachlorid auf Salicylsäure, Salicylaldehyd u. a. erhalten hat.

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1749, 1759. — [2]) Journ. Chem. Soc. 107, 319, 1043. — [3]) Ibid., S. 459. — [4]) Dieses Jahrb. XXII, S. 199 (1912). — [5]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 213. — [6]) Ibid., S. 447.

Physiologische Chemie.

Von

H. Boruttau.

Allgemeines.

Von physikalisch-chemischen Aufgaben untersuchte J. R. Katz[1]) die Bindungsgesetze des Quellungswassers oder „fest gelösten Wassers" in quellbaren Kristallen kurvenmäßig, mit besonderer Berücksichtigung von daneben etwa noch in ihnen vorhandenem Kristallwasser im gewöhnlichen Sinne. Nach ihm[2]) ist das in Häminkristallen aufgenommene Wasser nur solches Quellungswasser.

Zu den wertvollsten Errungenschaften der Anwendung der physikalischen Chemie auf die Physiologie und Pathologie zählt die Erkenntnis, daß der Organismus das Bestreben besitzt, die Wasserstoffionenkonzentration des Blutes und der Gewebe konstant zu erhalten, woran eine Reihe von Faktoren beteiligt ist. Störungen dieses Bestrebens scheinen vorzuliegen bei der diabetischen Azidosis und der mehrfach angenommenen Tendenz zur Azidose in der Schwangerschaft. Die Neutralitätsregulation des graviden Organismus untersuchten neuerdings ausführlich Hasselbalch und Gammeltoft[3]). Vergleichende Bestimmungen bei einer Anzahl von Frauen während der letzten Schwangerschaftsmonate und nach der Geburt hatten folgende Ergebnisse: 1. Im Harn ist der prozentische Anteil des Ammoniakstickstoffs am Gesamtstickstoff während der Schwangerschaft erhöht, die aktuelle Azidität eniedrigt. 2. Die Spannung der Kohlensäure im Blute ist während der Schwangerschaft, und zwar, wie eine durchgehende Beobachtung zeigt, schon vom ersten Ausbleiben der Regel ab erniedrigt. 3. Diese beiden Ergebnisse weisen darauf hin, daß in der Schwangerschaft vermehrte Säureproduktion besteht, die durch geeignete Vorgänge kompensiert wird. 4. Messungen am Blut, deren Technik genauer

---

[1]) Z. physiol. Ch. **95**, 1. — [2]) Ibid., S. 16. — [3]) Biochem. Z. **68**, 206.

beschrieben wird, zeigen, daß der Exponent der Wasserstoffionenkonzentration *pH* bei fixer Kohlensäurespannung vor der Geburt um 0,05 Proz. niedriger ist als nach ihr, wogegen die Werte bei alveolärer Kohlensäurespannung gleich gefunden werden. Es wird somit eine tatsächlich im Organismus auftretende Azidose durch stärkeres Atmen und dementsprechende Herabsetzung der Kohlensäurespannung herabgesetzt. In einigen Fällen von schwerer Eklampsie fand sich diese Kompensation gestört. 5. Die Natur der produzierten Säuren ist unbekannt, weshalb auch eine Alkalitherapie der Eklampsie, an die man in Analogie zur Alkalibehandlung des Diabetes gedacht hat, problematisch erscheint. Die Aminosäuremenge (als formoltitrierbarer Stickstoff bestimmt) im Harn ist bei der Schwangeren normal, nach der Geburt herabgesetzt, gleichgültig ob gestillt wird, oder nicht. 6. Das Kohlensäure neutralisierende Vermögen des Blutes ist vor und nach der Geburt gleich; das Blut ist ein neutralitätsregulierendes Puffergemisch; die Wasserstoffionenkonzentration fluktuiert unaufhörlich mit der eigenen Kohlensäureproduktion, die durch die wechselnde Wasserstoffionenkonzentration ihrerseits offenbar auf nervösem Wege, durch Vermittelung des Atemzentrums, reguliert wird. Diese Bilanz ist an sich von größtem physiologischen Interesse und bleibt in der Schwangerschaft ungestört. Unter anderen auf diese Arbeit von Hasselbalch und Gammeltoft bezieht sich H. Winterstein[1]) in einer Arbeit über die physikalisch-chemische Regulierung der Atmung, in welcher er sehr schlagende Versuchsergebnisse mitteilt, die für seine sogenannte Reaktionstheorie der Atmung sprechen, wonach nicht die Kohlensäure, sondern die Wasserstoffionenkonzentration des Blutes das wesentliche erregende Moment für das Atemzentrum bilden soll.

Nach W. Löb[2]) wird, wie er früher es für die Stärke gezeigt hat, und im vorigen Jahre hier berichtet wurde, auch der Rohrzucker durch die stille elektrische Entladung hydrolysiert, Seidenpepton dagegen nur in ganz geringem Maße. Tributyrin wird hydrolysiert[3]). Zu der Angabe von Fernàu und Pauli, wonach die Hitzgerinnbarkeit von Eiweiß durch Röntgenstrahlen erhöht wird, bemerkt Löb, daß er auch durch die stille elektrische Entladung unsichtbare Veränderung an Stärke konstatieren konnte. Bevor diese nämlich durch jenen Vorgang ausgeflockt wird, ist ihre Spaltbarkeit durch Diastase vermindert[4]). Über Wirkungen der Entladung auf Enzyme siehe weiter unten.

In ihren Beiträgen zur chemischen Kenntnis der Echinodermen[5]) berichten A. Kossel und S. Edlbacher, daß sie aus den Hoden von

---

[1]) Biochem. Z. **69**, 44. — [2]) Ibid., S. 36. — [3]) Ibid., S. 1. — [4]) Ibid. **71**, 479. — [5]) Z. physiol. Ch. **94**, 264.

Repräsentanten dieser Tierklasse die Histone isolierten und ihre chemische Zusammensetzung studierten. Ferner stellten sie Extraktivstoffe aus den Geweben der Tiere dar, besonders Taurin, Tyrosin, Glutaminsäure und Glykokoll, endlich die beiden cholesterinartigen Alkohole der Seesterne, das Stellasterin und das Astrol, deren physikalische und chemische Eigenschaften sie genauer beschreiben, wobei sie der analytischen Mitwirkung F. Pregls gedenken. Die wahrscheinlichen empirischen Formeln sind für das Stellasterin:



$$C_{27}H_{44}O$$

und für das Astrol:



$$C_{18}H_{48}O_3.$$

Auf Kylins ausführliche Arbeit über die Biologie der Meeresalgen[1]) kann hier nur kurz hingewiesen werden. Es werden behandelt die anorganischen Bestandteile, die organischen Säuren, Mannit und andere Zuckerarten sowohl bei den Florideen als bei den Fucoideen, das Polysaccharid Laminarin, die Zellwandbestandteile der Fucoideen und Florideen. Sowohl qualitative beziehentlich mikrochemische, als auch quantitative Daten enthält die Arbeit in reicher Fülle.

Eiweiß.

P. W. Bridgman[2]) konnte Eiereiweiß durch hydraulischen Druck bei Zimmertemperatur zum Gerinnen bringen: bei 5000 Atm. wurde es nach 30 Minuten steif, bei 6000 Atm. nahm es das Aussehen geronnener Milch an, bei 7000 Atm. war es vollständig geronnen. Nach 24 Stunden sonderte sich eine geringe Menge klarer wässeriger Flüssigkeit vom Koagulum ab.

Eine Reihe von Einzelheiten über die Eigenschaften des Blutfibrins, insbesondere seine Verbindungen mit Säuren und Alkalien in bestimmtem Verhältnis, ihre Löslichkeit usw. teilt Bosworth[3]) mit, ausgehend von der Beschreibung einer Methode zur Herstellung fast aschefreien Fibrins. Das Molekulargewicht des Fibrins wird auf mehreren Wegen zu etwa $^2/_3$ mal 10000 festgestellt. Derselbe Autor berichtet zusammen mit van Slyke[4]) über das Verhältnis zwischen Kasein und Salzen, insbesondere Phosphaten des Calciums in der Milch, insofern diese teils gebunden, teils frei vorhanden, teils gelöst, teils in kolloidalem Zustande anwesend sind.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung verschiedener Eiweißarten, der quantitativen Beteiligung der Bausteine und der Art ihrer Verkettung im Molekül, liegt manches beachtenswerte neue

[1]) Z. physiol. Ch. **94**, 337. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **19**, 591. — [3]) Ibid. **20**, 91. — [4]) Ibid., S. 131.

Material aus dem Berichtsjahre vor. Insbesondere berichten in einer wichtigen Arbeit über die Produkte der Eiweißhydrolyse, zu deren Methodik van Slyke[1]) Genaueres ausführt, Osborne, van Slyke, Leavenworth und Vinograd[2]) u. a. folgendes: Aus Gliadin konnten sie weit größere Mengen Lysin nach mehreren Verfahren gewinnen, als bisher angegeben worden ist: 0,64 Proz. als Lysinpikrat rein dargestellt und 1,21 Proz. durch Bestimmung desjenigen basischen Aminostickstoffs, der nicht als Arginin, Histidin und Cystin vorhanden ist: das Mittel wäre also 0,93 ± 0,28 Proz. Ebenso fanden sie für das Histidin des Gliadins 1,84 ± 0,35 Proz. und für das Arginin 2,84 ± 0,14 Proz. Der aus Gliadin erhaltene Ammoniakstickstoff entspricht sehr nahe dem Amidstickstoff der Amide der Glutaminsäure und Asparaginsäure nach Maßgabe der hohen Werte, die neuerdings für den Gehalt des Eiweißkörpers an diesen Aminosäuren erhalten worden sind. Der durch salpetrige Säure abspaltbare Aminosäurenstickstoff erweist sich nur gleich der Hälfte des nach van Slykes Methode bestimmbaren Lysinstickstoffs, so daß bei dieser Methode offenbar nur die eine NH_2-Gruppe, wahrscheinlich die ω-NH_2-Gruppe abgespalten wird. Im Laktalbumin wurde folgender Gehalt an Hexonbasen gefunden: Lysin 9,16 ± 0,68 Proz.; Histidin 2,06 ± 0,54 Proz.; Arginin 3,23 ± 0,23 Proz. Auch hier war die als Pikrat isolierbare Lysinmenge stets die kleinere. Das Verhältnis der Lysinmengen, insbesondere der Lysinreichtum des Laktalbumins, hängt offenbar mit dessen Fähigkeit zusammen, als Nahrungseiweiß das tierische Wachstum zu befördern. Siehe auch weiter unten unter Ernährung und Stoffwechsel. Verhältnismäßig viel Hexonbasen wurden auch in dem Oryzenin, dem Haupteiweißkörper des Reisendosperms gefunden, bei geringem Gehalt an Ammoniak- und Nicht-Aminostickstoff. Die Verff. geben unter Bezugnahme auf die wohlbekannte Arbeit von Thomas aus Rubners Institut über die biologische Wertigkeit der Eiweißkörper[3]) folgende kleine Tabelle für die (für Amerika wichtigsten) Getreidearten:

	Eiweiß aus den Körnern von		
	Weizen	Mais	Reis
Arginin	3,86	3,39	9,15
Histidin	2,02	1,55	3,32
Lysin	1,58	0,97	4,26
Ammoniak	4,62	3,13	2,22
Biologischer Wert nach Thomas	40	29	88

1) Journ. of Biol. Chem. **22**, 281. — 2) Ibid., S. 259. — 3) Arch. f. Physiol. (Rubner) 1909, S. 219.

Hinsichtlich der Art der Verkettung der Eiweißbausteine ist es von Interesse, daß H. Thierfelder und C. P. Sherwin[1]) gefunden haben, daß beim Menschen nach Aufnahme von Phenylessigsäure im Harn Phenylacetylglutamin erscheint, aus welchem sie Phenylacetylglutaminsäure darstellen konnten: die Eigenschaften beider Stoffe und ihre Synthese werden ausführlich beschrieben. Bei Aufnahme von Phenylacetylglutaminsäure erschien nun aber diese Säure im Harn als solche wieder und nicht das Amid, welcher Befund zusammen mit dem oben erwähnten dafür spricht, daß Glutamin im Eiweißmolekül enthalten ist und daß beim physiologischen Zerfall die Peptidbindung eher gelöst wird als die Säureamidbindung. Bei der spektrophotographischen Untersuchung der Lösungen von Aminosäuren und Peptiden fanden A. Kober und W. Eberlein[2]) für die aliphatischen Aminosäuren in alkalischer oder saurer Lösung nur allgemeine Absorption im äußersten Ultraviolett. Dagegen haben die aromatischen Aminosäuren charakteristische Absorptionsstreifen, deren Lage und Intensität mit der Reaktion und Konzentration der Lösung wechselt. Di- und Tripeptide in saurer und alkalischer Lösung zeigen lediglich die Absorptionserscheinungen der in ihnen enthaltenen Aminosäuren, was nach Ansicht der Verff. gegen die Dakin-Dudleysche Theorie von der Keto-Enol-Tautomerie zur Erklärung der Razemisierung der Eiweißstoffe spricht.

Andererseits schließt W. Pauli[3]) aus viskosimetrischen Versuchen, Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit und Gefrierpunktsbestimmungen, daß die Alkalibindung des Kaseins als Bildung eines typischen Alkalisalzes aufzufassen sei: die dabei stattfindenden zeitlichen Vorgänge können nach den Ergebnissen der Gefrierpunktsbestimmungen nicht als Ausdruck hydrolytischen Zerfalls angesprochen werden, sondern müssen als intramolekulare Umlagerungen gedeutet werden, wobei gerade die Keto-Enol-Tautomerie am nächsten liegen dürfte. Weitere Untersuchungsergebnisse werden in Aussicht gestellt. Eine große Anzahl von Verbindungen der Alkali- und Erdalkalisalze mit Aminosäuren und Polypeptiden, die gut kristallisieren und einheitlich sind, beschreiben übrigens P. Pfeiffer und Fr. Wittka[4]); ähnliche Verbindungen konnten sie auch mit Betainen, Sarkosin, Glykokollkupfer u. a. herstellen. Für die Struktur dieser Verbindungen, denen unzweifelhaft auch physiologische Bedeutung zukommt, lassen die Verf. die Wahl zwischen drei Vorstellungen, die ausgedrückt werden durch 1. die „Anlagerungsformel", 2. die „Amphisalzformel", 3. die „Einlagerungsformel". Im einzelnen sei noch erwähnt, daß nach denselben Autoren[5]) d, l-Leucin und d, l-Phenylalanin am besten durch 78,2- bis 80,8 proz.

[1]) Z. physiol. Ch. **94**, 1. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **22**, 433. — [3]) Biochem. Z. **70**, 489. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1289. — [5]) Ibid. **48**, 1041.

Lösungen von Ammonsulfat ausgesalzen werde: diese Aussalzung kann praktisch zur Isolierung aus Hydrolysegemischen verwertet werden; Glykokoll und d-Alanin können ferner durch Chlorcalcium bei Gegenwart von Alkohol getrennt werden.

A. C. Andersen[1]) findet, daß es sehr schwer, wenn überhaupt möglich ist, durch Enzyme allein einen vollständigen Abbau der Eiweißkörper außerhalb des Organismus zu erreichen, und daß die durch Einwirkung von Säuren auf durch Trypsin und Erepsin bereits möglichst tief abgebaute Eiweißkörper erreichbare vollständige Hydrolyse neben der Vermehrung des Aminostickstoffs mit einer sehr erheblichen Vermehrung des Ammoniaks verbunden ist. Dieser Ammoniak dürfte nach einer ganzen Reihe von Argumenten experimenteller und logischer Art, die Andersen zusammen mit Roed-Müller[2]) beibringt, aus Uraminosäuren stammen, die Lippich synthetisch dargestellt hat, von denen aber bis jetzt noch nicht nachgewiesen war, daß sie Eiweißbausteine sind. Wahrscheinlich sind die sog. „Oxyproteinsäuren“ Uraminosäurenkomplexe. Andersen weist ferner darauf hin, daß in vitro nicht gespaltene Peptide bei parenteraler Zufuhr vom Organismus nicht verwertet werden, während es doch bei Einführung in den Darm der Fall ist; das spricht allerdings dafür, daß der fermentative Abbau der Eiweißkörper im Darm vollständig ist, wie Cohnheim und Abderhalden es voraussetzen: der Verf. äußert sich näher über gewisse Einzelheiten, wie man sich die Vorgänge vorzustellen habe.

Die „Kyrinfraktion“ des Kaseins (bei der unvollständigen Hydrolyse nach M. Siegfried) kann nach Levene und van der Scheer[3]) in einfache Peptide weitergespalten werden, deren jedes im Molekül nur eine Base enthält. Im Gegensatz zu Siegfrieds amorphen Produkten konnte ein kristallisiertes Sulfat des „Kyrins“ erhalten werden. Annie Homer[4]) erhielt vermittelst der Hydrolyse durch Baryt gute Werte für den Gehalt verschiedener Eiweißkörper an Tryptophan; sie gibt eine ausführliche Kritik der bisherigen Methoden zur Gewinnung dieser Aminosäure. Obermayer und Willheim hatten angenommen[5]), daß die Formoltitrierung die „endständigen Aminogruppen“ in einer bestimmten Eiweißmenge anzugeben vermöge; dem entgegen weisen A. Kossel, S. Gawrilow und S. Edlbacher [Bemerkungen über Histidin[6])] darauf hin, daß die Protamine der Salmingruppe beim Sörensenschen Verfahren überhaupt nicht reagieren. Andererseits kann Formolbindung beim Guanidin und beim Imidazolring des (im Eiweiß peptidartig gebundenen) Histidins eintreten.

---

[1]) Biochem. Z. **70**, 344. — [2]) Ibid., S. 442. — [3]) Journ. of Biol. Chem. **22**, 425. — [4]) Ibid., S. 369. — [5]) Biochem. Z. **50**, 384. — [6]) Z. physiol. Ch. **93**, 396.

Unter den von ihm durch tiefgreifende Spaltung mit Salpetersäure aus Eiweiß erhaltenen Produkten isolierte Mörner[1]) Oxalsäure, p-Nitrobenzoesäure, Terephtalsäure und Pikrinsäure. Er beschreibt ausführlich ihre Isolierung und diskutiert auf Grund eigens angestellter Versuche den Ursprung dieser einzelnen Oxydationsprodukte aus den natürlichen Eiweißbausteinen.

Was die Chemie der Zellkernstoffe betrifft, so waren W. Jones und A. E. Richards[2]) bestrebt, aus Hefenukleinsäuren einfachere Nukleotide zu erhalten; dabei wurde auch Guanylsäure gewonnen, welche eine Pentosengruppe enthält, wogegen die tierischen Nukleinsäuren Hexosen enthalten. Die Verf. erwähnen weiter Versuche, Guanylsäure aus dem Pankreas vom Rind und Schwein zu erhalten: die Drüse des Wiederkäuers lieferte $3^1/_2$mal soviel Guanylsäure als diejenige des Omnivoren; sie vermuten deshalb, daß beim Tiere gefundene Guanylsäure stets aus Zellkernen der Pflanzennahrung stammt. In Verfolg der früher berichteten Arbeiten stellte Jones[3]) synthetisch dar: 2-Oxy-8-thiopurin, 2-Oxy-8-methylmerkaptopurin, 2-Oxy-8-methylaminopurin und 2-Oxy-6, 9-dimethyl-8-thiopurin.

Vom Arbeiten zur vergleichenden und pathologischen Eiweißbiochemie sei erwähnt, daß die von Robertson und Wollsey begonnenen Studien über die Eiweiße im Serum verschiedener Tierarten fortgesetzt wurden: W. B. Thompson[4]) findet bei Vergleichung von Haushuhn, Truthuhn, Ente und Gans am wenigsten, und zwar sowohl „unlösliches" (7,4 Proz.) als auch „Gesamt"-Globulin (16,0 Proz.) im Serum des Truthuhns, am meisten (21,6 bzw. 29,0) bei der Ente. Genau umgekehrt verhält sich das Albumin: 84,0 Proz. beim Truthuhn, nur 72,0 bei der Ente. Die Werte für Haushuhn und Gans liegen in der Mitte. Briggs[5]) findet bei Taube, Perlhun und Hahn im Hunger beide Globulinwerte stark herabgesetzt und die Albuminwerte gesteigert. R. A. Kocher[6]) findet bei fünf Fällen maligner Geschwülste in deren Eiweiß doppelt soviel Hexonbasen wie im normalen Gewebe des betreffenden Organs und verweist im Zusammenhang damit auf die Angaben von Osborne und L. B. Mendel über die Bedeutung des Lysins für das tierische Wachstum, sowie diejenigen von Sweet und Rous: nach diesen Autoren sollen bei hexonbasenarmer Kost karzinomatöse Ratten weit weniger Tendenz zu Metastasenbildung haben als sonst, und wo doch Metastasen auftreten, soll es unter allgemeiner Abmagerung, also auf Kosten von Körpereiweiß stattfinden. Wegen des allgemeineren biochemischen Interesses soll an dieser Stelle auch die Arbeit von

---

[1]) Z. physiol. Ch. **95**, 263. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **20**, 24. — [3]) Ibid. **21**, 319. — [4]) Ibid. **20**, 1. — [5]) Ibid., S. 7. — [6]) Ibid. **22**, 296.

Bokorny[1]) über Ammoniak und Zelleiweiß Platz finden. Danach soll Ammoniak in 0,1, ja selbst noch 0,05 bis herab zu 0,025 Proz. Lösung schädlich und das Wachstum bzw. die Keimung hemmend auf Pflanzen wirken. Der Grund liegt in einem Vorgange der Bindung des Ammoniaks an Zelleiweiß, der mikroskopisch, z. B. bei Spirogyrazellen, als Körnchenbildung sichtbar wird. Nur sofortige Auswaschung repariert den Schaden. Bokorny hält die ernährende Wirkung des Ammoniaks (siehe auch weiter unten) für sehr gering. Tote Preßhefe nimmt so gut wie gar kein Ammoniak auf, während lebende Hefe selbst aus 0,017 Proz. Lösung Ammoniak bindet: Bokorny nimmt an, lebendes Protoplasma („aktives Protein") enthalte Aldehydgruppen, die beim Absterben durch chemische Umlagerung verschwinden. Auch die schädliche Wirkung des Tabakrauches führt er auf dessen Gehalt an Ammoniak zurück.

Was das biologisch und pharmakologisch so bedeutende Interesse betrifft, das die sogenannten proteinogenen Amine erregen, so sei zunächst erwähnt, daß nach Z. Ostenberg[2]) die gewöhnliche Mistel (Viscum album) ebenso wie Phorodendron florescens p-Oxyphenyläthylamin enthält. In Hinsicht auf die Frage nach dem Schicksal der proteinogenen Amine im Organismus hat K. Suto[3]) auf Neubergs Veranlassung einige Amine mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalz oxydiert und so bei darauf folgender Desamidierung die entsprechenden Aldehyde erhalten: darunter aus i-Amylamin i-Valeraldehyd und aus Äthanolamin Glykolaldehyd, beziehentlich Glyoxal.

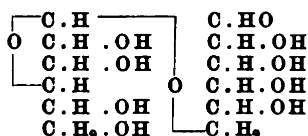
Alkohole, Kohlenhydrate, Fette, Lipoide.

Nach V. Fellenberg[4]) enthält das Pektin des Obstes 9 bis 12 Proz. Methylalkohol, der für gewöhnlich im Stoffwechsel verbrannt wird; bei gleichzeitigem Genuß von viel äthylalkoholartigen Spirituosen kann er aber, da bekanntlich schwerer oxydierbar, unverbrannt im Harn erscheinen. Obsttresterbranntwein (schweizerischer sog. Träsch) kann 1,3 bis 4,2 Proz. seines Gesamtalkoholgehaltes als Methylalkohol enthalten, und sind in der Schweiz nach reichlichem Genuß desselben vorgekommene Augenerkrankungen zweifellos auf die Vergiftung mit Methylalkohol zurückzuführen.

Auf Neubergs und seiner Mitarbeiter Studien[5]) über Bildung von Methylglyoxal, dessen Farbenreaktionen, über einfache Umlagerungen in der Reihe der Glykole, über Bestimmung von Milchsäure neben Brenztraubensäure u. a. kann hier nur hingewiesen werden.

[1]) Biol. Zentr. **35**, 1, 25. — [2]) Proceed. Soc. of exp. biol. New York **12**, 174. — [3]) Biochem. Z. **71**, 169. — [4]) Mitt. schweiz. Gesundh.-Amt, **6**, 24. — [5]) Biochem. Z. **71**, Heft 1/3.

Zur Konstitution der Disaccharide von biochemischer Bedeutung sei erwähnt, daß nach Lewis und Buckborough[1]), welche die Oxydationsprodukte der Maltose durch 0,43-normalalkalisches Wasserstoffsuperoxyd näher untersuchten, diesem Doppelzucker die Konstitution einer γ-d-Glukosido-d-Glukose zukommt:



Der stickstofffreie Anteil der Chondroitinschwefelsäure ist nach P. A. Levene und F. B. La Forge[2]) ein neues Hexosamin, das sie Chondrosamin nennen und dessen Struktur bis auf die relative Lage der Aminogruppe am α-C-Atom sie aufklären konnten[3]), indem sie das Osazon darstellten und untersuchten: es war gleich demjenigen des l-α-Allosamins. Ferner erhielten sie als Oxydationsprodukte Chondrosaminsäure und Chondrosinsäure sowie Epichondrosinsäure, die auch auf anderem Wege erhalten werden konnten, wodurch die Konstitution des Chondrosamins als l-α-Allosamin bestätigt wird.

Über den für die Analytik bedeutungsvollen Zusammenhang zwischen der Konstitution organischer Verbindungen und der Reduktion der Fehlingschen Lösung (richtiger wäre: Reduktion von Kupferoxyd in alkalischem Medium) sammelte Margosches[4]) manches Material und knüpft daran im Original einzusehende Betrachtungen.

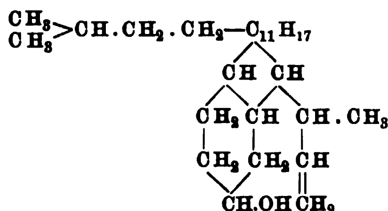
Bernsteinsäure erhielten Neuberg und M. Ringer[5]) zum erstenmal durch enzymatischen Abbau, indem sie nämlich Karboxylase (siehe unten) auf α-Ketoglutarsäure einwirken ließen. Dieselbe Umsetzung wird auch durch Fäulnis bewirkt[6]).

Von Bedeutung für die Beurteilung des Abbaus der Reserve-Polysaccharide im tierischen Organismus sind Versuche, die V. Scaffidi[7]) angestellt hat: er findet, daß 1. die isolierte Froschleber aus ihrem Glykogenvorrat Zucker bildet; 2. daß im Zustande fettiger Degeneration, dem die Leber der Frösche ebenso wie die der Warmblüter bei Phosphorvergiftung anheimfällt, ihr Glykogenvorrat verschwindet und von ihr in überlebend ausgeschnittenem Zustand kein Zucker gebildet wird; — wohl aber wird noch Zucker gebildet, wenn dem Zellbrei aus solcher fettig degenerierter Leber Glykogen künstlich zugesetzt wird; die Fähigkeit zur Hydrolyse geht also in diesem Zustande nicht verloren.

---

1) Journ. of American chem. Soc. **36**, 2385. — 2) Journ. of Biol. Chem. **18**, 123. — 3) Ibid. **20**, 433. — 4) Biochem. Z. **69**, 252. — 5) Ibid. **71**, 227. — 6) Ibid., S. 237. — 7) Ibid. **68**, 320.

Zur Frage der Konstitution des Cholesterinmoleküls liefern v. Fürth und Felsenreich[1]) einen interessanten Beitrag: die Windaussche Formel



zeigt eine Doppelbindung. Die Verf. konnten weder durch die Wasserstoff- noch durch Halogen- noch durch Ozonanlagerung die mehrfach vermutete zweite („maskierte") Doppelbindung sicherstellen. Sie halten es deshalb für möglich, daß das Cholesterinmolekül außer den zwei bereits sicher ermittelten noch zwei weitere Ringschlüsse, im ganzen also vier in sich birgt, ohne sich zunächst auf eine der vielen möglichen Vermutungen (z. B. Ergänzung des noch unaufgeklärten Formelteils durch das Spiegelbild des aufgelösten) festzulegen.

Nach I. H. Müller[2]) wird Cholesterin aus dem Darm in den Chylus resorbiert und kann hier teilweise verestert erscheinen, ebenso als Ester verfüttertes im Chylus in freiem Zustande. Es müssen also im Darm oder der Darmwand Hydrolyse beziehentlich Veresterung des Cholesterins stattfinden, wie es ja bei den Glyzeriden jetzt meist angenommen wird.

Noch nicht zu Ende geführte Versuche von P. Brigl[3]) machen es wahrscheinlich, daß Cerebronsäure, der Säureanteil des Cerebrons, eine d-Oxy-pentakosylsäure ist. Auf Einzelheiten und die Auseinandersetzungen des Verf. mit P. Levene kann hier nicht eingegangen werden.

Autooxydationsversuche mit Lipoiden hat C. Ciaccio[4]) gemacht und besonders bei ungesättigten Fettsäuren und Phosphatiden, seltener bei Cholesterin und Cholesteriden mehr oder weniger dunkelgefärbte, nicht mehr in Lipoidlösungsmitteln lösliche Produkte erhalten, die er mit natürlich in Zellen entstehenden Pigmenten (Lipofuscinen der Autoren) identifizieren und als Oxylipoide bzw. Chromolipoide bezeichnet wissen will. Gegenwart von Eisen und Mangan begünstigt ihre Entstehung; vielleicht entstehen sie im Organismus zusammen mit Blutfarbstoffderivaten als „Abnutzungspigmente". Sie dürften teils unter Oxydation weiter zerfallen, teils auch unter Abgabe von Sauerstoff regenerierbar sein.

---

[1]) Biochem. Z. **69**, 416. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **22**, 1. — [3]) Z. physiol. Ch. **95**, 161. — [4]) Biochem. Z. **69**, 313.

Enzyme, Hormone.

Hinsichtlich der Frage nach der chemischen Natur der Enzyme hat Bokorny[1]) an Diastase-, Pepsin-, Trypsin-, Lab- und Emulsinpräparaten Versuche in der Richtung angestellt, sie mit Normalsäure, Alkali- und Ammoniaklösungen zu binden und ihr Verhalten dabei mit demjenigen bekannter Eiweißstoffe zu vergleichen. Negative Ergebnisse erhielt er nur mit Pepsin, dessen Verschiedenheit vom Labenzym er betont. Er führt eine Reihe von Argumenten auf, welche für die Eiweiß- bzw. Kolloidnatur der Enzyme sprechen. E. Herzfeld[2]) glaubt auf Grund umfangreicher Versuche, daß die proteolytischen Enzyme selbst Eiweißabbauprodukte sind, die unter Mitwirkung noch anderer Bestandteile und bestimmter physikalisch-chemischer Faktoren die Hydrolyse wie auch die Synthese der Eiweißkörper beschleunigen und auf die Stufe leiten können, auf der sie sich selbst befinden. Dementsprechend glaubt er[3]), daß nur der dialysierbare Anteil von Trypsinlösungen proteolytisch wirkt, daß aliphatische Aminosäuren stärkere abbauende Wirkung äußern als aromatische und daß zur Lösung von koaguliertem Eiweiß eine teilweise Spaltung vorhergehen muß; je mehr Spaltungsprodukte entstehen, desto mehr unlösliches Eiweiß geht in Lösung. Gegenwart von Alkali ist der „Peptisation" günstig. Auf E. W. Ringers[4]) weitere physikalisch-chemische Studien am Pekelharingschen Pepsin und die daraus gezogenen interessanten Folgerungen über die Natur des proteolytischen Enzyms und die Rolle der Quellungsvorgänge bei seiner Wirkung kann hier nur hingewiesen werden.

Über einzelne Enzyme, beziehentlich Klassen von solchen betreffende Arbeiten sei folgendes berichtet: Nach Versuchen von Harris und Creighton[5]) mit Lebersaft usw. ist für die Gewebeatmung neben den „Oxydasen" auch die Tätigkeit von „Reduktasen" notwendig, welche das Sauerstoffhämoglobin reduzieren und den Sauerstoff verfügbar machen. Daß Hefe Glykolaldehyd zu Äthylenglykol reduzieren kann, finden Neuberg und Schwenk[6]), — ebenso Äthyldisulfid zu Äthylmerkaptan[7]).

S. Edlbacher[8]) beschreibt ein neues zuverlässigeres Verfahren zur Isolierung der Arginase. Dieses Enzym kommt nur in der Leber (außer derjenigen der Vögel und Reptilien) vor. Durch Säurezusatz konnte in unwirksamen Organsuspensionen und -preßsäften keine Arginasewirkung aktiviert werden. Auf die ausführlichen Untersuchungen

[1]) Biochem. Z. **69**, 213. — [2]) Ibid. **68**, 402. — [3]) Ibid. **69**, 262. — [4]) Z. physiol. Ch. **95**, 195. — [5]) Journ. of Biol. Chem. **20**, 179. — [6]) Biochem. Z. **71**, 114. — [7]) Ibid., S. 118. — [8]) Z. physiol. Ch. **95**, 86.

von Neuberg[1]) über Karboxylase und andere Hefenfermente kann hier nur hingewiesen werden: die Karboxylase, die aus organischen Säuren CO_2 abspaltet, erweist sich immer mehr als wesentlicher, gegen Temperaturschwankungen und Zusätze — Pufferungsgemische[2]), Alkalien und Säuren, Alkohole und Aldehyd usw. — resistenter Bestandteil der „Zymase" [3]), der aber von der Invertase wohl unterschieden werden muß, welche letztere sich in Lösung besonders lange halten kann. Nebenher wurde der Einfluß des Zuckers und der der Karboxylasewirkung unterliegenden Säuren und wahrscheinlichen Gärungszwischenprodukte — Brenztraubensäure, höhere Ketosäuren — auf die Zuckergärung untersucht, auch wurden sog. Minimum-(Hefegärungs-)versuche angestellt. Beim Lagern von Hefen nimmt der im ganz frischen Zustande fehlende Gehalt derselben an Alkohol und Acetaldehyd übrigens zu [Neuberg und Schwenk[4])]. Koferment- oder ambozeptorartig wirken für die Zymase der Hefe nach Neuberg und Schwenk[5]) im Salzgemisch die verschiedenen Ketosäuren: α-Ketobuttersäure, α-Keto-i-valerian- und -kapronsäure, Phenylglyoxalsäure, Phenylbrenztraubensäure, p-Oxyphenylbrenztraubensäure, Oxybrenztraubensäure, Oxalessigsäure und α-Ketoglutarsäure, die sich großenteils von wichtigen Aminosäuren gleich Eiweißbausteinen ableiten! Nach E. Herzfeld und R. Klinger ist die für die Bildung des Blutgerinnungsenzyms oder Thrombins günstige Reaktion die neutrale oder alkalische des Natriumbikarbonats[6]). Säuren wirken hemmend. Gerade umgekehrt verhält es sich bei der Wirkung des Thrombins, der Fibrinfällung. Hier fördert Säurezusatz, — ebenso wie bei vielen anderen Eiweißfällungsmitteln. Die Lösungsstabilität des Fibrinogens wird durch gewisse Eiweißabbauprodukte deutlich beeinflußt.

Nach denselben Autoren[7]) sind die reinen Natronseifen bestimmter Fettsäuren (am besten wirken ölsaures und erukasaures Natron) als „Cytozyme" qualitativ ebenso wirksam wie Extrakte der Blutplättchen oder Organe, jedoch 20- bis 200 mal schwächer als z. B. Mercksches Antigen zur Wassermannschen Reaktion (Herzextrakt). Zur Gerinnung gehört außer dem Cytozym (Thrombokinase) noch das „Serozym" (Thrombogen) sowie Calcium.

---

[1]) Biochem. Z. 71, 1. — [2]) Mischungen schwacher Säuren bzw. Basen und ihrer Salze, welche nicht nur ganz bestimmten und doch kleinen Gehalt an Wasserstoff- und Hydroxylionen besitzen, sondern auch in ihren undissoziierten Säure- bzw. Basenanteilen bei Reaktionsstörungen durch Verunreinigungen oder Kohlensäure der Luft neutralisierende Ionen nachliefern können, und so gegen diese Störungen als „Puffer" (Fernbach und Hubert, Sörensen) wirken. — [3]) Von Klöcker gelieferte, nur sehr schwach zuckervergärende Hefevarietäten fand Neuberg (a. a. O., S. 133) auch frei von Karboxylasen! — [4]) Biochem. Z. 71, 126. — [5]) Ibid., S. 135. — [6]) Ibid., S. 391. — [7]) Ibid. 68, 163.

Nach L. Adler[1]) sind im Malz mindestens zwei Arten Phosphatasen vorhanden, deren eine unlösliche organische Phosphatkomplexe löst, die andere anorganische Phosphate bildet. Ihre Wirkung erfolgt wahrscheinlich stufenförmig; das Temperaturoptimum liegt bei 58°; bis herab zu 43°. Die ersten Enzyme versagen nach fünf Stunden, die zweiten nach 14 Stunden; wichtige Bedingungen sind die Viskosität und die Wasserstoffionenkonzentration des Mediums. Am günstigsten sind Extrakte aus 1 Tl. Malz und 2 Tln. Wasser. Bei dem Exponenten der Wasserstoffionenkonzentration pH gleich 5,4 kommt die ganze Phosphorsäure des Malzes in Lösung. Kochen mit Alkohol zerstört die Enzyme sicher. Besonders zu erwähnen unter den Phosphatasen ist die Phytase, welche das Phytin zerlegt. Nach Anderson[2]) wirkt die in der Weizenkleie enthaltene Phytase am stärksten in 0,1 Proz. Salzsäure oder 0,2 Proz. Essigsäure. Bei 0,5 Proz. Salzsäure wird sie unwirksam, außerdem auch durch Kochen, sowie durch 0,25 Proz. Ammoniak zerstört. Normalerweise enthält Weizenkleie 0,1 Proz. anorganischen Phosphor, das sind 11 Proz. des gesamten löslichen Phosphors.

Röhmann[3]) bestätigt durch neue Beobachtungen die schon früher mit Kumagai gefundenen merkwürdigen Tatsachen, daß das Blut eines Tieres nach der parenteralen Zufuhr von Rohrzucker unter Umständen nicht nur die Fähigkeit erlangt, Rohrzucker in d-Glukose und d-Fruktose zu spalten, sondern auch diese beiden Hexosen in Milchzucker überzuführen. Diese Umwandlung kann auch im lebenden Tier erfolgen, und Röhmann ist geneigt, die sie bewirkenden „Stereokinasen" bzw. „Laktese" nicht als „Schutzferment", sondern als normalerweise in der Milchdrüse gebildete Enzyme anzusehen.

Ein zweckmäßiges neues Verfahren zur Trennung des Pepsins und des Labs, wobei eiweißarme, verhältnismäßig „reine" Fermentlösungen erhalten werden, beschreibt O. Hammarsten[4]) und bringt weitere Argumente für die Nichtidentität der beiden Enzyme in ausgedehnten Studien[5]) über verschiedenes Verhalten gegen Säure- und besonders Alkalizusatz.

Die Abderhaldensche Schwangerschaftsreaktion und die Frage der spezifischen Abwehr- und Schutzfermente behandeln auch im Berichtsjahr eine ganze Reihe von Arbeiten in der deutschen wie in der amerikanischen Literatur: während vielfach klinische sehr günstige Beurteilungen vorliegen und auch bei allen Schwierigkeiten der Methodik des Nachweises die Richtigkeit der Abderhaldenschen Grundvorstellungen oft zugegeben wird, finden van Slyke, Vinograd-Villchur

[1]) Biochem. Z. **70**, 1. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **20**, 475. — [3]) Biochem. Z. **71**, 26. — [4]) Z. physiol. Ch. **94**, 104. — [5]) Ibid. **94**, 291.

und Losee[1]) bei Bestimmung des Aminostickstoffs in den Dialysaten nach der Mikromethode von van Slyke, daß die Reaktion unspezifisch sei und keine sichere Schwangerschaftsdiagnose erlaube. Bei diesen Widersprüchen kommt vielleicht die Beobachtung von Lindemann[2]) sehr in Betracht, daß der Ausfall der Reaktion durch Cholesterin stark beeinflußt wird, im Sinne der Abschwächung bis Aufhebung.

Was sonstige Beeinflussung von Enzymwirkungen durch chemische und physikalische Agenzien anbelangt, so beschreiben M. Jacoby und Umeda[3]) die Wirkung und Eigenschaften der „Auxourease", d. h. des Substrats der schon von Falk beschriebenen verstärkenden Wirkung des Blutserums auf die Harnstoffzersetzung durch die Urease der Sojabohne. Ebenso wie sie wirken gewisse Aminosäuren, andere aber nicht. Robinia-Urease wird vom Serum wie von den Aminosäuren in ihrer Wirkung kaum verstärkt. R. Neumann[4]) fügt hinzu, daß die harnstoffspaltende Wirkung der Soja-Urease durch menschliches Serum um etwa das achtfache verstärkt wird; Krankheitszustände sind auf diesen Größenwert ohne Wirkung. Fast ebenso wirksam sind Pleurapunktate, während Lumbalpunktate unwirksam sind, — am ehesten wirkte ein solches noch in einem Falle von tuberkulöser Meningitis. Folgende interessante Fermentbeeinflussungen haben Beysel und W. Löb in Verfolg ihrer früheren Untersuchungen über die Glykolyse konstatieren können[5]): 1. Die Oxydation von Glukose, Formaldehyd und Glykolaldehyd wird durch Phosphate beschleunigt. Es handelt sich dabei um eine Katalyse der Hydroxylionenwirkung durch die Phosphorsäureanionen, die nicht ersetzbar sind durch Glykokoll- oder Borsäureanionen, auch wenn sie in Lösungen angewendet werden, die dieselbe oder größere Hydroxylionenkonzentration herstellen wie die Phosphatlösungen. 2. Die beschleunigende Wirkung wächst innerhalb der untersuchten Grenze mit der Menge der zugesetzten Phosphate. Der Exponent der Wasserstoffionenkonzentration *pH* gleich 7,4—7,5, der der Blutalkaleszenz nahekommt, ist besonders geeignet. 3. Glykokoll in geringen Mengen hemmt die Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd. 4. Bei der Phosphatglykolyse der Glukose entstehen neben Oxysäuren, Ameisensäure und Kohlendioxyd, durch Spaltung auch Pentose und Formaldehyd. 5. Formaldehyd und Glykolaldehyd verhalten sich bei der Wasserstoffsuperoxydoxydation gegenüber Phosphaten, Boraten und Glykokoll im wesentlichen wie Glukose. Durch die stille elektrische Entladung werden nach W. Löb[6]) die Wirkungen von Fermenten, — nämlich die diastatische Wirkung von Pankreatin bzw. die Reaktion zwischen Diastase und Stärke, die tryptische Wirkung des Pankreatins bzw. die Reaktion des-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **23**, 377. — [2]) Z. f. d. ges. exp. Med. **4**, 177. — [3]) Biochem. Z. **68**, 23. — [4]) Ibid. **69**, 134. — [5]) Ibid. **68**, 368. — [6]) Ibid. **69**, 1.

selben mit Kasein und Fibrin mehr oder weniger gehemmt. Auch die Lipase des Pankreatins wird durch die stille Entladung mehr oder weniger geschwächt. Diese Beobachtungen sind von Bedeutung für Fragen der sogenannten „Elektrokultur". L. Lichtwitz[1]) glaubt beweisen zu können, daß die Umsatzprodukte (im untersuchten Falle Invertzucker) die Fermentwirkung (hier des Invertins der Hefe) nicht als solche lähmen, sondern nur bei Gegenwart des Substrats (hier Rohrzucker).

Bezüglich der Bildung der Hormone in den spezifischen „Drüsen mit innerer Absonderung" beim tierischen Organismus muß die Frage größtes Interesse erwecken, zu welcher Zeit der Embryonalentwickelung sie beginnt. Im Lande der Massenschlachtungen, die das zur Untersuchung derselben genügende Material liefern können, in Amerika, hat denn auch C. P. McCord[2]) zeigen können, daß der wirksame Stoff des Hypophysentrichters (Pituitrin oder Hypophysin) und derjenige der Nebenniere (Adrenin, Adrenalin, Suprarenin) sich in den betreffenden Organen von Rindsembryonen außerordentlich früh findet: sie sind aus deren Hirnanhängen und Nebennieren isolierbar bzw. durch ihre Reaktionen und physiologischen Wirkungen nachweisbar, sobald diese Organe überhaupt zu erkennen und mit Instrumenten zu isolieren sind.

Den wirksamen Reizstoff des gelben Körpers (*corpus luteum*) und des Mutterkuchens (*placenta*), der in beiden identisch sein soll, will Edmund Hermann[3]) isoliert haben als gelbes, leicht schillerndes Öl, das ausgesprochene Cholesterinreaktion gibt, in Lipoidlösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich ist und bei der Elementaranalyse die Werte ergab:

C . . . . . 81,33—81,62 Proz.
H . . . . . 11,32—11,49 „
O Rest von 100.

Dieser Stoff soll mächtigen wachstum- und entwickelungfördernden Einfluß auf den gesamten weiblichen Geschlechtsapparat äußern.

Ernährung und Stoffwechsel.

Von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der chemischen Einrichtungen des pflanzlichen Assimilationsapparats sind die Untersuchungen von R. Willstätter und A. Stoll[4]). Die Assimilationszahl, d. h. die pro Stunde assimilierte Kohlensäure in Gramm, ist normalerweise dem Chlorophyllgehalt proportional; mit dem Wachstum verschiebt sie sich; bei gelben Varietäten ist sie im Verhältnis zu nor-

[1]) Z. physiol. Ch. **94**, 73. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **23**, 435. — [3]) Monatsschr. f. Geburtshilfe **41**, 1. — [4]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1915, S. 322.

malen Blättern sehr groß, bei herbstlich-grünen Blättern sehr niedrig. Also wirkt offenbar außer dem Chlorophyll noch ein Faktor mit, der anderen Gesetzen gehorcht; denselben stellt ein Enzym dar. Dieses ist in chlorophyllarmen Blättern im Überschuß vorhanden, wogegen in allen chlorophyllreichen das Chlorophyll überwiegt; hier hat Vermehrung des Lichtes keine Wirkung, wohl aber Temperaturerhöhung, die die Assimilation steigert; in den chlorophyllarmen Blättern ist Temperaturerhöhung ohne Einfluß. Das Enzym sitzt wohl in der Berührungsschicht zwischen Chloroplast und Plasma; infolgedessen assimiliert ersterer im isolierten Zustande nicht. Der Zutritt der Kohlensäure zu ihm wird wahrscheinlich durch ein besonderes Adsorbens, einen „Kohlensäureakkumulator“, vermittelt. Hierüber werden weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt.

Mit welchen Stickstoffquellen das Insekt Drosophila auszukommen vermag, untersuchte Jacques Loeb[1]); als Nährsubstrat diente eine Lösung von reinstem Rohrzucker, gemischt mit reinsten anorganischen Salzen, dazu 0,25 g fein verteiltes Filtrierpapier von 0,008 Proz. Stickstoffgehalt. Hierauf entwickelten sich die Eier, die Larven wuchsen aber nur kurze Zeit. Setzte man kleine Mengen von Alanin oder irgend einem Ammonsalz dazu, so wuchsen die Larven bis zur vollen Größe aus und entwickelten sich zu normalen Fliegen.

Nach Mollard[2]) assimilieren keimende Rettich- und Radischensamen keine Spur von Stickstoff der Luft, im Gegensatz zu anderen Angaben.

Auf die umfangreichen Versuche von Th. Bokorny[3]) über die Ernährung grüner Blütenpflanzen mit organischen Verbindungen, die theoretisch wie praktisch bedeutungsvoll sind, kann hier nur hingewiesen werden.

Aus Maiskeimen erhielten E. Winterstein und F. Wünsche[4]) im Gegensatz zu den Ergebnissen ihrer früheren Versuche mit Weizenkeimen wenig Eiweißabbauprodukte: kein Arginin, höchstens Spuren von Glutenin, dagegen Guanidin und eine Base noch unbekannter Konstitution. Aus dem Eiweiß, von dem die Maiskeime weniger enthalten als die Weizenkeime, erhielten sie eine Asparaginsäure von abweichenden Eigenschaften, weiter fanden sie kleine Mengen Globulin, keine Nukleinsäuren, an denen die Weizenkeime reich sind, ferner etwa viermal soviel „Gesamtfett“ als diese, darunter Sitosterin und Phosphatide; endlich Pentosen, vermutlich durch Autolyse aus einem Pentosid entstanden, und Inositphosphorsäure.

---

[1]) Science **41**, 169. — [2]) Compt. rend. **169**, 310. — [3]) Biochem. Z. **71**, 321. — [4]) Z. physiol. Ch. **95**, 310.

Im Hinblick auf die Volksernährungsfragen im Kriege unternommen sind die Untersuchungen von G. Haberlandt[1]) über den Nährwert des Holzes. In Betracht kann nur Splintholz und lebendes Holz der Äste und Zweige kommen. $^1/_5$ bis über $^1/_4$ des Volumens besteht aus stärkehaltigem Speichergewebe. Eiweiß ist nur zwischen 1 und 2,5 Proz. der Trockensubstanz im Holz enthalten, nämlich im Protoplasma der Markstrahlen- und Holzparenchymzellen. Verdauung dieser Nährstoffe ist nur möglich bei Zerreißung aller Zellwände durch allerfeinste Pulverisierung. Die Untersuchung der Exkremente von mit Strohhäcksel gefütterten Pferden und Kühen ergab, daß verholzte Zellwände schlecht angegriffen werden. Versuche mit Brot, das mit Birkenholzmehlzusatz gebacken wurde, werden geschildert. Ähnliche Vorschläge hat schon Autenrieth in Tübingen im Jahre 1816 gemacht [2]).

E. Beckmann[3]) findet bei der auf Haberlandts Anregung unternommenen chemischen Bestimmung des Nährwertes von Hölzern (Birke, Erle, Ahorn) auch im Frühjahr nur sehr wenig Stärke und Fett (0,95 bis 5,9 bzw. 0,3 bis 2,44 Proz.). Ähnlich geringfügige Werte ergab Strohmehl; besser verhält sich nach demselben Autor [4]) Seetang, der in Gestalt von Brot mit Tangmehlzusatz sich als Beifuttermittel für Haustiere in der Tat gut bewährte.

Eine immer zunehmende Zahl von Arbeiten betrifft die biologische Wertigkeit der Eiweißstoffe, die Frage des Verhaltens dieser allein oder vermischt mit anderen organischen Nährstoffen und Mineralsalzen in Versuchen „künstlicher Ernährung", sowie im Zusammenhang damit die Ergänzung insuffizienter Eiweißkörper und insuffizienter Ernährungsgemische, endlich die Bedeutung der Ergänzungsstoffe und sogenannte Vitamine, die bekanntlich im Verlaufe der Untersuchung von Erkrankungen aufgedeckt wurde, die als sogenannte teilweise Unterernährungskrankheiten bezeichnet werden, wie Beriberi und Skorbut. Es tritt immer mehr hervor, daß für die Wertigkeits- und Ergänzungsfrage zwischen dem wachsenden Organismus und der Erhaltung des Erwachsenen auf Stoffwechsel- bzw. Stickstoffgleichgewicht unterschieden werden muß. Insbesondere weisen auf Grund ihrer Erfahrungen Osborne und Lafayette B. Mendel[5]) darauf hin, daß die Wertigkeitsunterschiede der verschiedenen Eiweißarten, speziell die bevorzugte Stellung des Laktalbumins beim Wachstum mehr hervortritt als bei der Erhaltung auf N-Gleichgewicht. Nach denselben Autoren[6]) nehmen Ratten, deren Wachstum durch insuffi-

[1]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1915, S. 243. — [2]) Gründliche Anweisung zur Brotbereitung aus Holz, Stuttgart 1817. — [3]) Sitzungsbericht d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1915, S. 638. — [4]) Ibid. 1915, S. 645. — [5]) Journ. of Biol. Chem. **22**, 241. — [6]) Ibid. **23**, 439.

ziente Kost, die aber nicht zum Tode führte, zurückgeblieben ist, dasselbe selbst Hunderte von Tagen später wieder auf und erreichen normale Körpergewichte, wenn die nötigen Ersatzstoffe zugelegt bzw. eine suffiziente Kost gereicht wird: es werden damit bereits im Vorjahre von H. Aron mitgeteilte Befunde [1]) bestätigt. Dieselben Autoren [2]) ließen Ratten nach Belieben fressen von Futtermischungen mit verschiedenem Gehalt (2, 5, 9, 15, 18 Proz.) an den verschiedenen tierischen und pflanzlichen Eiweißkörpern und verzeichneten die Gewichtsänderungen. Die Kurven lassen die Minderwertigkeit von Zein, Gliadin, Kasein gegenüber Laktalbumin und Ovalbumin deutlich erkennen. Zusatz von Lysin, Cystin und Tryptophan zu den Eiweißmischungen, die wenig von diesen Aminosäuren enthalten, verbessert die Wachstumskurven in hervorragendem Maße. Was die Bedeutung der Fette als etwaige Ergänzungsstoffe oder Träger von solchen anlangt, so zeigte sich in Versuchen derselben Autoren, gleichfalls bei Ratten [3]), daß Speckzulage das Wachstum weniger fördert als Butter und als Rindertalg. Die wachstumfördernden Stoffe sind nicht im hochschmelzenden Anteil, sondern im Ölanteil dieser Stoffe enthalten. In etwas spärlichen Versuchen an weißen Mäusen kommen Mc Arthur und Luckett [4]) zu dem Ergebnis, daß die Lipoide — mehr oder weniger isoliertes Cholesterin, Lezithin und Kephalin — nicht als solche wirksame Ergänzungsstoffe zu einer konstant zusammengesetzten, mineralsalzhaltigen und lipoidfreien Kost bilden, sondern daß es sich bei der ergänzenden Wirkung des Eidotters usw. um geringe Mengen noch unbekannter Bestandteile — „Vitamine" im Sinne C. Funks (siehe vorjährigen Bericht) — handeln soll. In den Versuchen von Mc Collum und Davis [5]) bewirkte Zusatz von Butterfett oder Rattennierenfett Weiterwachsen der mit einem Gemisch von reinem Kasein, Dextrin, Milchzucker, Agar und Salzen gefütterten Ratten, die ohne diesen Zusatz nach einer bestimmten Zeit zu wachsen aufhörten bzw. eingingen. Sie diskutieren die Bedeutung der „Reinheit" des gereichten Eiweißkörpers und Milchzuckers hinsichtlich der Ergänzungswirkung etwa anhängender fremder stickstoffhaltiger Stoffe. Da, wie oben schon erwähnt, es der bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Anteil des Butterfettes ist, welcher als Ergänzungsstoff wirkt, so untersuchten Osborne und Wakeman [6]) ihn auf Phosphor und Stickstoff und fanden den Gehalt daran minimal im Vergleich mit demjenigen des festen Fettanteils, so daß es fraglich ist, ob die wirksame Substanz, wenn sie N- und P-haltig sein sollte, überhaupt isolierbar ist. Vielleicht stammen aber beide Elemente aus anhängendem Buttermilcheiweiß. Im Gegensatz zu den vorstehenden

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 1914, S. 21. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **20**, 351. — [3]) Ibid. **23**, 379. — [4]) Ibid. **20**, 161. — [5]) Ibid., S. 641. — [6]) Ibid. **21**, 92.

Angaben soll nach C. Funk und A. B. Macallum [1]) weder Zusatz gewöhnlicher noch von stickstoffhaltigen Bestandteilen gereinigter Butter zu insuffizienter Kaseinstärkekost das Wachstum der Ratten erhalten können, wohl aber Zusatz von Trockenhefe. In Versuchen über die Rolle der Mineralstoffe und der chemischen Reaktion bei der „Vollständigkeit" der Nahrung kommen an Ratten Mc Collum und Davis [2]) vorläufig nur zu den Ergebnissen, daß 1. erst mehrfache Fortpflanzung und langdauerndes Wachstum entscheidende Ergebnisse bedeuten; 2. die Basizität oder Azidität in ziemlich weiten Grenzen schwanken darf; 3. bei Weizeneiweiß im Grundfutter die zuzusetzenden Mineralien eine große aber bis jetzt noch nicht übersichtliche Rolle spielen. Nach denselben Autoren [3]) kann geschliffener Reis nicht durch Zusatz von reinem Eiweiß, wachstumbefördernden Fetten und Salzen so ergänzt werden, daß das N-Gleichgewicht erhalten bleibt. Wohl aber kann dies geschehen und es treten keinerlei Krankheits- oder Vergiftungserscheinungen auf, wenn zu geschältem Reis, der bis zu 90 Proz. des Futters bilden darf, Eidotter, Trockenmilch oder Weizenkeime zugesetzt werden. Dabei wirken wasserlösliche Ergänzungsstoffe, die 1 Proz. des Gesamtstickstoffs der Kost führen und thermostabil sind, sowie alkohollösliche mit, die nur 0,33 Proz. des Gesamtstickstoffs führen. Von den erstgenannten ist auch schon im käuflichen Milchzucker (Kahlbaum oder Merck) genügende Menge enthalten. Dieselben Autoren finden ferner, daß Kasein, welches durch eine nach ihrer Angabe nicht zersetzende Waschbehandlung weitgehend gereinigt, fast aschefrei gemacht ist, mit Dextrin, Butterfett und Salzen zusammen insuffizient bleibt; hieraus ziehen sie Folgerungen für die „Vitaminlehre" im Sinne von Hopkins, Stepp, C. Funk usw. Dieselben Autoren finden ferner, daß die Ergänzungswirkung von Trockenmilch, aber nicht von Weizenkeimen durch Erhitzen unter Druck zerstört wird. Dies geschieht nicht, wenn getrocknete Molke genommen wird; auch solche, aus der vorher das Albumin auskoaguliert wurde, behält nach Erhitzen unter Druck die wasserlöslichen Ergänzungsstoffe zu einer Kost wie oben beschrieben: Das Kasein wird offenbar durch Erhitzen unter Druck weitgebend biologisch verändert, wobei mit gegenwärtige „Ergänzungsstoffe" vernichtet werden, die in der kaseinfreien Molke erhalten und thermostabil sind.

Ingier [4]) hat beim trächtigen Meerschweinchen durch ausschließliche Fütterung mit Hafer und Wasser bereits nach 10 bis 15 Tagen am Fötus ausgesprochene Barlowsche Krankheit (Kinderskorbut) auftreten sehen. Je jünger die Föten sind, wenn man die Fütterung

[1]) Journ. of Biol. Chem. **23**, 413. — [2]) Ibid. **21**, 615. — [3]) Ibid. **23**, 181, 231. — [4]) Nord. Med. Arkiv **48**, 1.

beginnt, um so schwerer sind die Veränderungen besonders der Knochen. Schon kurze extrauterine Fütterung mit Milch der skorbutischen Mutter plus Wasser und Hafer bringt beim jungen Tiere schwerste Skorbutsymptome hervor. A. Morgen und C. Beger[1]) zeigen, daß die Abmagerung und der schließliche Tod von Kaninchen, die ausschließlich mit Hafer gefüttert werden, durch Beigabe von Natriumbikarbonat völlig verhindert werden kann, während Calciumphosphat und Chlornatrium wirkungslos sind und Calciumkarbonat nicht so gut wirkt, wie das Natriumbikarbonat; sie schließen daraus, daß es sich bei den Folgen der reinen Haferfütterung nicht um Calciummangel, sondern um Säurevergiftung handele, indem die im Hafer enthaltenen Basen nicht zur Oxydation der aus Eiweiß gebildeten Schwefelsäure und Phosphorsäure genügen. Boruttau[2]) hat die von K. Thomas gefundenen niedrigen Wertigkeiten des Weizeneiweißes bestätigt, ebenso deren Erhöhung im Brot; er findet ferner, daß Zusatz von geringen Mengen Spinatpulver, Strohpulver oder Kleienpulver die Wertigkeit erheblich bessert, so daß der direkte Nährwert der N-Substanz der Zusätze gar nicht in Frage kommt. Auch zu Sojabohneneiweiß zeigen die genannten Stoffe solche echte „Ergänzungswirkung". Der Verfasser folgert daraus, daß für den Pflanzenfresser, der die ganze Pflanze aufnimmt, von Minderwertigkeit des Pflanzeneiweißes gar nicht die Rede sein kann, dieses vielmehr durch in Kutikularsubstanzen, Randschichten der Körner usw. enthaltene Stoffe (aromatische Aminosäuren bzw. Baumaterial dazu) völlig ergänzt wird. Die Ergänzungswirkung der Kleie bzw. aus ihr bereiteten Extrakten und Malzextrakt speziell für das Wachstum bei künstlicher Ernährung lassen auch die Ergebnisse der Tierversuche von H. Aron vortrefflich erkennen[3]).

Abderhalden bespricht in einer programmatischen Arbeit[4]) zunächst die oben berichteten Versuche von Andersen und hält den Grad der Vollständigkeit des Abbaues von Eiweiß in vitro durch Ferment für abhängig von den vielfachen Versuchsbedingungen, die angegeben werden müßten. Sein Plan geht weiter dahin, Tiere langfristig mit Abbaugemischen zu ernähren, was bei zwei Hunden vortrefflich gelang, und dann aus diesen Gemischen die einzelnen Aminosäuren zu entfernen, um zu erfahren, welches ihre „biologische Wertigkeit" (er braucht diesen Ausdruck etwas abweichend von K. Thomas u. a. für den Grad der Notwendigkeit zur Erhaltung des N-Gleichgewichts) ist. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, ob durch den chemischen Eingriff, den diese Wegnahme bedingt, nicht andere Bausteine so verändert werden, daß der Rest dadurch „minderwertig" wird. Das

[1]) Z. physiol. Ch. **94**, 324. — [2]) Biochem. Z. **69**, 225. — [3]) Monatsschr. f. Kinderheilk. **13**, 359. — [4]) Z. physiol. Ch. **96**, 1.

Ausgangsmaterial muß jedenfalls ein völlig abgebautes Gemisch sein. Folgende sicheren Ergebnisse wurden mit abgebautem Kasein an Ratten erhalten: 1. Glykokoll ist ersetzbar. 2. l-Tryptophan ist unersetzlich. Tryptophanfreies Futter macht nicht nur die Stickstoffbilanz negativ, sondern bei Einschaltung von Zwischenperioden mit normaler Kost, um den Tod hintanzuhalten, die Tiere auch steril. 3. l-Tyrosin (ebenso wie das vorige schwer entfernbar, ohne den Rest zu beeinträchtigen) ist nicht ersetzbar, auch nicht vollständig durch Phenylalanin! 4. Versuche über die Ersetzbarkeit des d-Lysins und Arginins (letzteres eventuell durch Ornithin) scheiterten. Der Verfasser hält das Lysin für ersetzbar. 5. Histidin ist wichtig, doch war der davon befreite Rest des Abbaugemisches verändert, so daß Zusatz von Histidin nicht mehr voll ergänzend wirkte. 6. Nebenvorgänge störten auch bei der Entfernung der d-Glutaminsäure und des l-Prolins. 7. Cystin ist wahrscheinlich unentbehrlich, konnte aber nicht quantitativ entfernt werden. — Vertretungsmöglichkeit des Tyrosins durch p-Oxyphenylbrenztraubensäure bzw. Phenylbrenztraubensäure, oder durch Phenyläthylamin oder p-Oxyphenyläthylamin, sowie des Histidins durch Imidazolyläthylamin ließ sich nicht nachweisen, zumal bei den bekannten starken Giftwirkungen der „proteinogenen Amine". Bei den Ketosäuren blieb die Bilanz jedenfalls negativ. Zugabe von Natriumacetat kann indirekt die Stickstoffausfuhr herabsetzen. Bei Zufuhr von Ammonsalzen scheint der etwa zurückgehaltene Stickstoff nachträglich wieder ausgeschieden zu werden. Auch der verfütterte Harnstoff scheint keinen verwertbaren Stickstoff zu liefern. Glykokoll allein verfüttert oder zu stickstoffhaltiger Nahrung zugesetzt, setzt die Stickstoffausscheidung etwas herab. Vollständig abgebautes Fleisch vermag auch die Ratte vollständig zu erhalten. Vollständig abgebautes Kasein ist etwas minderwertig. Ein vollständiges Abbaugemisch des ganzen Rattenkörpers ist aber bei der Ratte, und ein vollständiges Abbaugemisch des ganzen Hundekörpers beim Hund dem bloßen abgebauten Muskelfleisch und gar Kasein überlegen; also auch hier gilt das Ergänzungsprinzip im weitesten Sinne der Verschiedenheit des chemischen Aufbaues der Organe! Zusatz von Zellulose kann die Wertigkeit eines Abbaugemisches verschlechtern.

Eine sehr wertvolle Tabelle angesichts dieser neuen Wertigkeits- und Ergänzungslehre, welche die Ernährungsphysiologie immer mehr beherrschen wird, liefert Nollau[1]), indem er in einer großen Anzahl von tierwirtschaftlichen Futterstoffen (darunter Sojabohnen, Baumwollsamenmehl, Trockenblut, Nüsse verschiedener Art, Korn- und Hülsen-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **21**, 611.

früchte, Kleie, Kleber usw.) den Ammoniak, Melanin-, Cystin-, Arginin-, Histidin- und Lysinstickstoff, ferner den gesamten Monoaminosäurenstickstoff, den Prolin-, Oxyprolin- und Tryptophanstickstoff bestimmt hat.

Fr. G. Benedict und seine Mitarbeiter stellten Untersuchungen über den respiratorischen Gaswechsel des Menschen in der Ruhe unter verschiedenen Bedingungen an und kamen zu folgenden bemerkenswerten neuen Ergebnissen: B. und P. Roth [1]), die bei gruppenweiser statistischer Zusammenstellung den respiratorischen Gaswechsel bei Vegetariern und Nichtvegetariern untersuchten, fanden, daß zwischen beiden, weder männlichen noch weiblichen Geschlechts, weder auf das Körpergewicht noch auf die Körperoberfläche bezogen, ein irgendwie die Fehlergrenze überschreitender Unterschied sich zeigte. Dagegen fanden B. und H. M. Smith [2]) eine Erhöhung des respiratorischen Ruhegaswechsels bei sporttreibenden gegenüber nicht sporttreibenden Männern. B. und L. Emmes [3]) fanden allgemein keinen wesentlichen Unterschied in der Größe des respiratorischen Ruhegaswechsels zwischen beiden Geschlechtern. Benedict allein endlich [4]) betrachtet aus den Ergebnissen aller bisherigen einschlägigen Arbeiten heraus den Einfluß aller möglichen physiologischen Bedingungen auf den Ruhegaswechsel und findet den wesentlich bestimmenden Faktor für seine Größe in der „Masse des Zellprotoplasmas“ gegenüber den — nicht mitatmenden — Reserven und Ballaststoffen.

Von Arbeiten über krankhafte Veränderungen des Stoffwechsels, die allgemeineres biochemisches Interesse haben, wäre zu erwähnen, daß N. W. Janney [5]) die Zucker- und Stickstoffausscheidung phloridzinvergifteter und dadurch diabetisch gemachter Hunde untersucht hat, die mit verschiedenen Arten von tierischem und pflanzlichem Eiweiß gefüttert wurden. Die „Extrazucker-“ und „Extrastickstoff“-ausscheidung ist im allgemeinen neun Stunden nach der Nährstoffzufuhr beendet; die Kurve der beiden Ausscheidungen verläuft bei den verschiedenen Eiweißarten verschieden. Ebenso ist auch die absolute ausgeschiedene Zuckermenge und der Zuckerquotient D/N verschieden, und zwar entspricht beides der verschiedenartigen Zusammensetzung der Eiweißarten aus zuckerliefernden (z. B. Glykokoll, Asparaginsäure und Glutaminsäure) und nicht zuckerliefernden (z. B. Valin, Leucin, Tryptophan) Aminosäuren, — etwa umgekehrt der „biologischen Wertigkeit“ (s. oben). Gliadin, Zein, Edestin, Leim geben bis zu 80 Proz. ihres Gewichts an Traubenzucker gegen 40 bis 50 Proz. bei Kasein und Serumalbumin. Der Verfasser glaubt, daß der Traubenzucker als Zwischenglied bei der Synthese des arteigenen bzw. organeigenen Ei-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **20**, 231. — [2]) Ibid., S. 243. — [3]) Ibid., S. 253. — [4]) Ibid., S. 263. — [5]) Ibid., S. 321.

weißes im Tierkörper eine Rolle spielt. Bei Fütterung von hungernden Phlorhizinhunden mit Muskelfleisch verschiedener Wirbeltiere (darunter menschlicher Leichen) sahen derselbe Forscher und N. R. Blatterwick[1]) den D/N-Quotienten nicht über 3,8 : 1 (d. h. etwa 60 Proz. Zucker vom Gewichte des Eiweißes) steigen. Höhere Werte als 3,4 : 1 sind nach den Verfassern beim menschlichen Diabetes im Durchschnitt nicht zu erwarten; Angaben wie 5 : 1 sind sicher fehlerhaft.

Zur Frage der Bedeutung innerer Absonderungen für den Gesamtstoffwechsel, sowie im Anschluß an die im Eingang berichteten Forschungen über Neutralitätsregulierung des Organismus, insbesondere während der Schwangerschaft, Azidosis bei Eklampsie usw. sei hier schließlich noch erwähnt, daß D. W. Wilson, T. Stearns, M. D. Thurlow und J. H. Janney jr.[2]) aus Messungen der Dissoziationskonstante des Hämoglobins, der Kohlensäurespannung in den Alveolen, der Wasserstoffionenkonzentration im Blut, endlich der Ammoniakausscheidung im Harn den Schluß ziehen, daß nach Exstirpation der Nebenschilddrüsen beim Tier eine „Alkalosis" auftritt, die durch vermehrte Säurebildung während der bekanntlich nach jenem Eingriff auftretenden Tetanieanfälle neutralisiert wird.

Blut, Farbstoffe, Galle, Milch, Harn.

Hohlweg[3]) findet bei einseitiger Nierenerkrankung keine Erhöhung des Reststickstoffes im Blutserum, ebensowenig nach Entfernung einer Niere, wenn die andere gesund ist, dagegen ist bei Schädigung beider Nieren der Reststickstoff stets erhöht. Werte von 0,1 Proz. und höher verbieten unbedingt die einseitige Nierenausschneidung beim Kranken. Methoden zur Herstellung des Tetramethyl- und Dimethylhämatoporphyrins beschreiben W. Küster und H. Bauer[4]) und machen Angaben über die Einwirkung von Diazomethan auf den letztgenannten Ester sowie über die Herausnahme des Eisens aus α- und β-Dimethyl(brom-)hämin. Auf die Auseinandersetzungen derselben Forscher mit Willstätter, sowie Küsters mit Piloty[5]) über die Konstitution des Hämins und Hämatoporphyrins kann hier nur hingewiesen werden. H. Fischer[6]) isolierte aus dem Harn eines Patienten kristallisiertes „Urinporphyrin" und aus den Fäces „Kotporphyrin"[7]), verglich ihre Zusammensetzung, stellte ihre Methyl- und Äthylester sowie komplexen Kupfer- und Eisensalze dar; das Urinporphyrin, dessen empirische Formel $C_{41}H_{42}N_4O_{16}$ und dessen Molekulargewicht gleich 844,4 ist, stellt ein Karboxylierungsprodukt des Kot-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **23**, 77. — [2]) Ibid., S. 89 und 123. — [3]) Mitteil. Grenzgeb. Med. und Chir. **28**, 459. — [4]) Z. physiol. Ch. **94**, 172. — [5]) Ibid. **95**, 152. — [6]) Ibid. **94**, 34; **95**, 34. — [7]) Ibid. **96**, 148.

porphyrins dar und ist „harnfähig"; eingespritzt erscheint es als solches im Harn wieder, was beim Kotporphyrin nicht der Fall ist. Der Verfasser bemüht sich, den Zusammenhang mit dem Blutporphyrin aufzuklären, von dem das Harnporphyrin sicher abweicht. Zu diesem Ergebnis gelangt auch Schumm [1]) auf Grund spektroskopischer Untersuchungen. Auch das „Knochenporphyrin" ist eine von dem Hämatoporphyrin Nenckis verschiedene Substanz; es ist nach Schumm bei der „Tierochronose", richtiger Osteohämochromatose neben anderen Farbstoffen oder allein durchweg, wenn nicht regelmäßig vorhanden.

W. Küster [2]) will für die Bildung von Gallensteinen Zersetzung des Hämoglobins heranziehen, bei welcher „Choleprasin" und fettsäurehaltige oder wachsartige Ester entstehen sollen. Im Choleprasin ist Histidin enthalten, welches aus dem Globin stammen soll, neben anderen Eiweißbausteinen außer Tyrosin und Tryptophan. Küster [3]) setzt seine Untersuchungen über den Gallenfarbstoff fort. Säuren wirken auf das Bilirubin so, daß der Luftsauerstoff schneller einwirken kann. Wahrscheinlich ist das Bilirubin ein inneres Salz mit basischen Eigenschaften; hinsichtlich seiner Konstitution nimmt Küster eine andere Verkettung der vier Pyrrolringe an als E. Fischer. Über das Verhalten des Bilirubins gegen Essigsäure, Chloressigsäuren, Salzsäure, über Bilirubinammonium u. v. a. werden eingehende Angaben gemacht. H. Fischer [4]) hatte für Mesobilirubin und Hemibilirubin gleich Mesobilirubinogen die Zusammensetzung $C_{33}H_{44}H_4O_6$ gefunden, also ein C-Atom mehr als der allgemein angenommenen Maly-Städelerschen Formel entsprechen würde. Er findet jetzt alle Bilirubinpräparate schwefelhaltig. Versucht man den Schwefel zu entfernen, was nicht bis auf den letzten Rest gelingt, so kommt man zu Ergebnissen der Elementaranalyse, die auch für das Bilirubin selbst die Formel $C_{33}H_{36}N_4O_6$ ergeben.

L. S. Palmer findet [5]), daß der Farbstoff des Eidotters, Körperfettes und Blutserums der Hühner mit dem Xanthophyll und Karotin des pflanzlichen Futters physiologisch identisch ist. Ablagerung desselben findet im Eidotter statt, woraus der Verfasser praktische Folgerungen für Mästungszwecke zieht.

Die durchschnittliche Zusammensetzung der Frauenmilch ist nach Bosworth [6]) die folgende (in Proz.):

Fett	3,30	Dikaliumphosphat	0,069
Milchzucker	6,50	Natriumcitrat	0,055
Eiweißkörper an Ca gebunden	1,50	Kaliumcitrat	0,103
$CaCl_2$	0,059	Monomagnesiumphosphat	0,027

[1]) Z. physiol. Ch. **96**, 183. — [2]) Ibid. **94**, 163. — [3]) Ibid. **95**, 152. — [4]) Ibid., S. 78. — [5]) Journ. of Biol. Chem. **23**, 261. — [6]) Ibid. **20**, 707.

van der Laan[1]) findet beim Rinde den Gefrierpunkt der Milch und der Galle mit demjenigen des Blutes übereinstimmend zwischen 0,53 und 0,57°. Ernährungsverhältnisse sind ohne Einfluß. Die Gefrierpunktsbestimmung ist das sicherste und genaueste Mittel, einen Wasserzusatz zur Kuhmilch zu ermitteln. Nach N. O. Engfeldt[2]) enthalten die verschiedenen Milcharten normalerweise Aceton, darunter die Kuhmilch 1,45—2,42 mg und Frauenmilch 0,48—1,16 mg auf den Liter.

Annie Homer[3]) untersuchte verschiedene gefärbte Indolabkömmlinge sowie den Harn von damit gefütterten Hunden spektroskopisch und kommt unter anderen zu dem Ergebnis, daß die Uroroseinfarbe bzw. -reaktion auf Indolacetursäure, vermutlich ein bakterielles Zersetzungsprodukt des Tryptophans, zurückzuführen ist. Wahrscheinlich ist das Skatolrot damit identisch. Nach derselben Verfasserin[4]) wird beim Hunde eingeführte Kynurensäure als solche ausgeschieden. Sie stammt sicher nicht vom Tryptophan allein, das zum Teil noch unbekannte Schicksale im Organismus hat. Durch Anwendung von Marshalls Ureasemethode findet H. B. Lewis[5]), daß Parabansäure im Stoffwechsel des Hundes und Kaninchens nicht gespalten wird. Zur Bestimmung des „Oxyproteinsäurestickstoffs“ in der Barytfraktion des Harns beseitigt auch v. Fürth[6]) vorher den Harnstoff mit Sojaurease. Eine neue Methode zur Synthese von Sarkosin (aus salzsaurem Methylamin und Formaldehyd durch Einwirkenlassen von Cyankalium und Verseifen des Nitrils mit Baryt) gibt L. Baumann[7]), der auch Methoden zur Darstellung von Methyluraminoessigsäure und Methylhydantoin anschließt. Nach V. C. Myers und M. S. Fine[8]) wird das Kreatin im Muskel, in dem sein Gehalt am höchsten ist, gebildet. Im autolysierenden Muskel wird es allmählich in Kreatinin umgewandelt, so, daß wenn im lebenden Muskel dasselbe stattfände, täglich 2 Proz. der Gesamtmenge in dieser Form im Harn erscheinen würden. Ähnlich ist nun das Ausscheidungsverhältnis des Kreatinins, wenn beim Menschen oder Tier Kreatin per os gegeben wird. Temperaturerhöhung steigert dies Verhältnis bei der Autolyse und Fieber beim Lebenden.

Nach den Untersuchungen von W. M. Dehn und F. A. Hartmann[9]) ist der Grundstoff der spezifischen Geruchsstoffe des Harns, in ihm zu 1—2 auf 100000 Teile enthalten, das Urinod, ein helles, wasserunlösliches Öl, sehr stinkend, flüchtig und giftig, von dem die Verfasser verschiedene Verbindungen darstellen konnten und Schwefel-

[1]) Biochem. Z. **71**, 289. — [2]) Z. physiol. Ch. **95**, 357. — [3]) Journ. of Biol. Chem. **22**, 345. — [4]) Ibid., S. 391. — [5]) Ibid. **23**, 281. — [6]) Biochem. Z. **69**, 448. — [7]) Journ. of Biol. Chem. **21**, 564. — [8]) Ibid., S. 583. — [9]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2118 und 2136.

verbindungen aus dem Harn erhalten haben. Seine Zusammensetzung ergibt die empirische Formel C_6H_8O; seine Konstitution ist wahrscheinlich die eines 3-Cyklohexen-1-ons.

Anorganisches. Methoden.

Seine Untersuchungen über den Jodgehalt von Lebewesen hat A. T. Cameron [1]) fortgesetzt. Alle Seealgen enthalten zwischen 0,001 und 0,7 Proz. Jod, von braunen und roten einige über 0,1 Proz., grüne niemals viel. Die viel Jod enthaltenden wachsen unterhalb der Flutzone und kommen niemals an die Luft. Junge Pflanzen enthalten mehr Jod als alte. Der Jodgehalt ist individuell und zwischen den Pflanzenteilen verschieden. Ähnlich verhält es sich mit Landpflanzen, die vielfach, wenn auch viel geringere Mengen Jod enthalten. Alle Seetiere, insbesondere Schwämme, Korallen, Anneliden, manche Muscheln und Aszidien enthalten Jod. Bei Wirbeltieren ist nur die Schilddrüse reich an Jod, zwischen 0,01 und 1,16 Proz. Andere Organe (außer Leber und Nieren von Fischen, die manchmal etwas höher kommen) enthalten nicht 0,001 Proz. Nach Fenger soll die Schilddrüse weiblicher Säugetiere mehr Jod enthalten als diejenige männlicher; bei Elasmobranchiern fand der Verf. diesen Unterschied nicht. Nach A. Hunter und S. Simpson [2]) haben die Schafe auf den Orkney-Inseln, wo sie große Mengen Meeresalgen verzehren, 0,709 Proz. mittleren Jodgehalt der Schilddrüse gegen sonst maximal 0,58 Proz. Nach R. Amstad [3]) scheiden von einverleibtem Jod im Harn aus:

Säuglinge	68,8—72,2	Proz.
Kinder von 3—5 Jahren	37,0—49,8	„
„ „ 5—10 „	41,3—48,0	„
Erwachsene	66,5—71,0	„

Jobling und Petersen [4]) sehen das Wesen der therapeutischen Jodwirkung in der Bildung von Fettsäuren, die antitryptisch wirken und die Auflösung tuberkulöser und syphilitischer Wucherungen auf diese Weise fördern sollen.

Nach Ivo Novi [5]) enthält das Hundegehirn an Calcium 0,0143—0,031 Proz., an Magnesium 0,0143—0,0167 Proz. der frischen Substanz. Das Calcium ist beim Hunde- und Menschengehirn in größerer Menge beim Fötus und Neugeborenen, in kleinerer vor der Entwöhnung vorhanden und kehrt im vorgerückten Alter zum ursprüng-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **18**, 335; **23**, 1. — [2]) Ibid. **20**, 119. — [3]) Jahrb. f. Kinderheilk. **81**, 222. — [4]) Arch. intern. Med. **15**, 286. — [5]) Arch. ital. biol. **58**, 333.

lichen Werte zurück. Beim Menschengehirn sah der Verf. im Alter den Calciumgehalt auf das Zehnfache steigen.

Nachdem der Kieselsäuregehalt der Bauchspeicheldrüse je nach seiner Höhe mit gewissen konstitutionellen Erkrankungen in Zusammenhang gebracht worden ist, hat H. Schulz[1]) eine Reihe einschlägiger Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse, wie der Verf. betont, in keiner Weise für jene Behauptungen sprechen, aber einen wertvollen Beitrag zur Bestimmung der Mineralbestandteile menschlicher Organe bilden.

Die Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd mit Eisen- bzw. Mangansalzen als Katalysatoren läßt sich nach Mandel und Neuberg[2]) ausarbeiten zu einem sehr einfachen Verfahren zur Erkennung und in gewissen Fällen auch zur quantitativen Bestimmung von Metalloiden (Schwefel, Halogene, Arsen) in organischen Verbindungen: sogenannte katalytische Verbrennung.

Für quantitative Bestimmungen besonders an kleinen Mengen, also „mikroanalytischer" Art führen sich anscheinend optische Methoden immer mehr ein, so kolorimetrische nicht nur zur Bestimmung der Harnsäure, sondern auch der Phenole des Harns mit Phosphorwolframsäure- bzw. -Molybdänsäurereagens [Folin und Denis[3])], nephelometrische zur Bestimmung des Lecithins bzw. der mit Silbernitrat niedergeschlagenen Phosphorsäure [Bloor[4])], mikrorefraktometrische zur Bestimmung des Albumin- und Globulingehalts in kleinen Blutmengen [Robertson[5])] u. a. m.

---

[1]) Biochem. Z. **70**, 464. — [2]) Ibid. **71**, 196. — [3]) Journ. of Biol. Chem. **22**, 305. — [4]) Ibid., S. 135. — [5]) Ibid., S. 233.

Pharmazeutische Chemie.

Von

Heinr. Beckurts.

Biographisches. Einen unersetzlichen Verlust hat die wissenschaftliche Welt durch den Tod von Paul Ehrlich erlitten, welcher der Arzneimittelforschung eine neue Richtung gab, und dessen Name für alle Zeiten mit der Entwickelung der Arzneimittelwissenschaft verbunden sein wird.

Am 24. April 1915 verstarb Erich Harnack, Professor der Pharmakologie, physiologischen Chemie und gerichtlichen Medizin an der Universität Halle. Geboren am 10. Oktober 1852 in Dorpat, wurde er 1873 Assistent am pharmakologischen Institut in Straßburg, wo er sich 1877 habilitierte, und von wo er 1880 nach Halle berufen wurde. — Harnacks Arbeiten liegen hauptsächlich auf dem Gebiete der Alkaloide und verwandten Verbindungen. Ihm gelang die Herstellung des Eieralbumins im aschefreien Zustande. Von seinen literarischen Arbeiten ist besonders zu erwähnen ein Lehrbuch der Arzneimittellehre, Hamburg 1883.

Allgemeines. Während in den feindlichen Ländern teilweise nicht nur großer Mangel an Arzneimitteln herrschte, sondern eine größere Zahl derselben überhaupt nicht vorhanden war und für die vorhandenen Arzneimittel außerordentlich hohe Preise bestanden, konnte in Deutschland der umfangreiche Bedarf an Arzneimitteln dank der Überlegenheit der deutschen Arzneiwissenschaft, der Industrie und des Handels gegenüber dem gesamten Auslande bei nur mäßiger Erhöhung der Arzneimittelpreise ohne Schwierigkeit gedeckt werden.

Die Zahl der im Berichtsjahre auf den Markt gebrachten neuen Arzneimittel war nicht geringer als in den Vorjahren. Wie vielen derselben ein dauernder Platz in dem Arzneischatz beschieden sein wird, d. h. ob viele derselben von dauerndem therapeutischen Wert sein werden, muß künftiger Entscheidung vorbehalten bleiben. Jedenfalls

finden sich unter den neuen Arzneimitteln einige, welche eine wertvolle Bereicherung unseres Arzneischatzes darstellen.

Beachtenswerte Mitteilungen über die neuen Erscheinungen auf dem Gebiete der Arzneimittelsynthese, sowie Anhaltspunkte für die Beurteilung neuer und älterer Arzneimittel finden sich in Mercks Jahresbericht über Neuerungen auf dem Gebiete der Pharmakotherapie und Pharmazie, 28. Jahrgang, 1915. Von selbständigen literarischen Erscheinungen über neue Arzneimittel sind zu verzeichnen:

Die neuesten Arzneimittel und ihre Dosierung, 7. Auflage, bearbeitet von Sanitätsrat Dr. Haendel.

Die Nebenwirkungen der modernen Arzneimittel von Professor Dr. O. Seifert.

Über Chemie und Arzneimittellehre veröffentlichte de Osa in der Naturwissenschaftlichen Wochenschrift einen interessanten Aufsatz, in welchem über den Werdegang der modernen Arzneimittel berichtet wird. Es wird zunächst das Streben der Chemie geschildert, aus bereits erprobten Arzneistoffen, Drogen wie Opium, Chinarinde die wirksamen Bestandteile zu isolieren, dann den inneren Aufbau dieser Stoffe zu erforschen und damit die Grundlage zum künstlichen Aufbau derselben zu schaffen. Dann schildert der Verf. das Streben, die physiologische Wirksamkeit der von der Natur geschaffenen Stoffe durch chemische Eingriffe zu verändern, sowie die wirksamen Komponenten derselben zu ermitteln, um daraus dann künstliche Arzneistoffe von weit einfacherer Zusammensetzung, aber gleicher Wirksamkeit darzustellen. In ausführlicher Weise werden sodann die Fortschritte der Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung, welche die Grundlage der neuen Arzneimittelsynthese bildet, geschildert und dargetan, daß die zahlreichen synthetischen Arzneimittel sich auf eine relativ geringe Zahl charakteristischer Gruppierungen zurückführen lassen und daher viele der jährlich neu dargestellten Heilmittel nur Varianten älterer bewährter Präparate darstellen. Das gleiche Thema behandelte Arthur Heffter in einem Vortrag über die Auffindung von Arzneimitteln, welchen er in der Kaiser-Wilhelm-Akademie für das militärärztliche Bildungswesen gehalten hat (Berlin, Aug. Hirschwald, 1915).

Die wichtigeren neuen Arzneimittel des Berichtsjahres sind wie bisher in alphabetischer Reihenfolge angeführt.

Aguttan ist Oxychinolinsalicylsäureester, ein mehrfach, insbesondere von Brugsch[1]) empfohlenes neues Gichtmittel. Alival ist

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 1915, S. 157.

α-Joddihydrooxypropan, $CH_2J-CHOH.CH_2OH$. Es bildet weiße, leicht lösliche, bei 48—49° schmelzende Kristalle mit 62,8 Proz. Gehalt an Jod und soll nach O. Better[1]) mit Bezug auf Heilwert den vorhandenen Jodpräparaten überlegen sein. Da dieses in Wasser lösliche Jodpräparat auch schnell von der Haut resorbiert wird und seine angenehm bitter schmeckenden Kristalle seine Medikation auch per os erleichtern, so ist es das einzige Jodpräparat, welches gleichzeitig alle drei Medikationen, als Salbe, per os und als Injektion gestattet. Argulan ist ein für die Behandlung der Syphilis empfohlenes, neues, organisches Quecksilberpräparat, nämlich Dimethylphenylpyrazolonsulfaminoquecksilber, über dessen Wirksamkeit die Ansichten aber noch sehr geteilt sind. Es enthält 46,8 Proz. Quecksilber und kommt in einer Dericin-Lanolinsuspension zur intraglutäalen Injektion in den Verkehr. Artamin, ein neu empfohlenes Gichtmittel, besteht wie Atophan aus Phenylcinchoninsäure. Argobol, ein neues Silberboluspräparat, wird von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. hergestellt[2]). Es bildet ein gelblichweißes, in Wasser unlösliches Pulver mit einem 20 Proz. betragenden Silbergehalt in Form von Silberphosphat, in welchem jedes Boluskörnchen mit einer Schicht von Silberphosphat überzogen ist. Argotoxyl ist atoxylsaures Silber, welches sich nach Rosenstein als wertvolles Hilfsmittel im Kampf gegen septische Prozesse erwiesen hat. Atrinal ist Atropinschwefelsäure. Bei Syphilis und Malaria wird angewandt Arsalyt, d. i. salzsaures Bismethylaminotetraminoarsenobenzol, $As_2(C_6H_3.NH_2.NH_2.NH.CH_3)_2$, 4 HCl, ein gelbes, in Wasser lösliches, 26,5 Proz. Arsen enthaltendes Pulver. Es läßt sich in zugeschmolzenen, vorher evakuierten oder in mit indifferenten Gasen gefüllten Ampullen aufbewahren.

Aurokantan oder Kantharidäthylendiaminaurocyanid wurde von Spiess zur intravenösen Behandlung der Tuberkulose empfohlen.

Bolusal wird ein Boluspräparat genannt, das eine auf feuchtem Wege gewonnene Mischung von reinstem, sterilisiertem Bolus mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd darstellt. Es soll bei Darmkatarrhen, Hyperazidität Anwendung finden und kommt auch, mit Tierkohle gemischt, unter dem Namen Karbolusal in den Handel[3]). Citobaryum von E. Merck, welches als Röntgenkontrastmittel von Bauermeister[4]) vorgeschlagen wurde, ist äußerst fein verteiltes Baryumsulfat. Kalmonal, d. i. Bromcalciumurethan, $CaBr_2.4CONH_2O.C_2H_5 + 2H_2O$, ein weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver, welches bei 107° schmilzt

[1]) D. med. Wochenschr. 1915, S. 648. — [2]) Münch. med. Wochenschr. 1914, Nr. 51. — [3]) Allg. med. Zentralanz. 1915, Nr. 7. — [4]) D. med. Wochenschr. 1915, Nr. 26.

und 27 Proz. Brom enthält, es hat sich als von unangenehmen Nebenwirkungen freies Schlafmittel bewährt. Cuprum amidoaceticum, Kupferglykokoll, $(CH_2.NH_2.COO)_2Cu$, wird von Almkvist in Lösung oder als Salbe zur Behandlung des Ulcus molle empfohlen. An Stelle des leicht zersetzlichen flüssigen Choleval hat Dufaux[1]) ein haltbares, festes Choleval dargestellt. Es ist dies ein kolloidales, 10 Proz. Silber enthaltendes Silberpräparat mit gallensaurem Natrium als Schutzkolloid; es wird von E. Merck in den Handel gebracht.

Ein neues kolloidales Silberpräparat ist auch das Dispargen, welches auf chemischem Wege gewonnen werden soll und als Schutzkolloid ein Abbauprodukt des Glutins enthält. Es enthält 30 Proz. metallisches Silber und wird in Mengen von 2—5 ccm in 2 proz. Lösung injiziert[2]). Dial ist Diallylbarbitursäure, $(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2C(CO)_2 .CO(NH)_2$, farblose bei 170—171° schmelzende Kristalle. Es ist von Juliusburger als wertvolles Sedativum und Hypnotikum empfohlen. Diafor ist acetylsalicylsaurer Harnstoff, weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches bei 88—90° schmilzt.

Desazon der Elberfelder Farbenfabriken soll zur Sterilisierung des Wassers dienen, da das derzeit beste Mittel, Abkochen des Wassers, seinen Geschmack beeinträchtigt und umständlich ist. Die Anwendung des Desazons beruht auf der Anwendung des Chlorkalks mit Benutzung des Wasserstoffsuperoxyds in Form seiner festen Verbindung mit Karbamid, welches das überschüssige Chlor unwirksam macht: $CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$.

Etelen nennen die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld den Äthylester der Triacetylgallussäure. Das weiße, in Wasser unlösliche Pulver wird als Darmadstringens und Antidiarrhöikum von Loewenthal und Seifert mit Erfolg angewandt[3]).

Fluorescin-Zink, $ZnC_{20}H_{10}O_5$, ein rotgelbes, schwer lösliches Pulver, wird von Wolff bei Diplobazillenkonjunktivis verwandt. Fornabisit ist ein neues Gichtmittel, nämlich Formaldehydnatriumbisulfurosum, dessen gute Wirksamkeit von Weintraud bestritten wird.

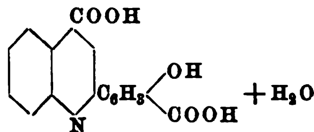
Galyl, Tetraoxydiphosphaminodiarsenobenzol, ein gelbes, in Wasser unlösliches, in sauren kohlensauren Alkalien lösliches Pulver, dessen Anwendung Troisfontaines als Ersatzmittel des Salvarsans gegen Syphilis empfiehlt. Derselbe hat auch Versuche mit dem Ludyl, d. i. Phenyldisulfaminotetraoxydiaminodiarsenobenzol, angestellt, ohne schon ein Urteil über dessen Wirksamkeit zu fällen.

---

[1]) Z. Urologie 1915, Nr. 61. — [2]) Münch. med. Wochenschr. 1915, S. 857.
[3]) Ibid., S. 1745.

Granugenol von Knoll & Co. ist ein gelb gefärbtes Mineralöl, welches infolge seines Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen als Wundreinigungsmittel und zur Beschleunigung der Epithelbildung dienen soll. Es wird von Rost[1]) empfohlen.

Hexophon der Höchster Farbwerke ist Oxykarboxyphenylchinolinsäure oder deren Natriumsalz,



Durch den Eintritt des Salicylsäurerestes in das Molekül des Atophans sollen die bei dem Atophan beobachteten Störungen vermieden werden. Bemerkenswert ist ein von Byk eingeführtes Opiumpräparat, Halopon, das vermittelst sogenannter Ultrafiltration bzw. Filtration unter Druck durch eine dünne Kollodiummembran von den Ballaststoffen des Opiums befreit ist.

Calciumnatriumtartrat kommt neuerdings unter dem Namen Kalzan in den Handel. Unter dem Namen Karamose bringt E. Merck (Darmstadt) Zuckerkaramel in den Verkehr. Karamose, welche ein Gemisch von braunen Polymerisationsprodukten des Zuckers darstellt, welche zum Teil kolloidal sind, Kupfer- und Silberlösungen reduzieren, mit Phenylhydrazin Osazone geben, aber nicht vergären, ist nach F. Umber eine wertvolle Bereicherung der Diätetik bei allen Formen der Diabetes, sofern sie als gelegentliche, verträgliche Kohlehydratgabe in den Speisezettel Abwechselung bringt. Sie kann unbedenklich in Mengen von 50 bis 100 g pro die gegeben werden und soll auch in der Kinderpraxis bei Verdauungsstörungen Anwendung finden[2]).

Katacidtabletten, ein Gemenge von Wasserstoffsuperoxyd, Harnstoff, Zitronensäure und sogenannter Katalase, welche nach Strauss in $^1/_4$ Stunde Typhus- und andere Bazillen töten sollen, wurden auch zum Sterilisieren von Wasser empfohlen. Nach Köthner[3]) sollen jedoch die Tabletten selbst bei $^3/_4$stündiger Einwirkung nicht tötend auf Typhusbazillen einwirken.

Leukozon der Firma Chemische Werke vorm. Dr. Byck ist ein Wundstreupulver, welches aus gleichen Teilen hochwertigen Calciumperborats und Talk besteht und infolge der Abspaltung von Sauerstoff desodosierend, desinfizierend und austrocknend wirkt[4]).

---

[1]) Münch. med. Wochenschr. 1915, Nr. 25. — [2]) D. med. Wochenschr. 1915, Nr. 7. — [3]) Münch. med. Wochenschr. 1915, S. 49. — [4]) Berl. klin. Wochenschr. 1915, S. 665.

v. Heyden & Co. in Radebeul bringen formaldehydschwefligsaures Aluminium unter dem Namen Moronal als festen Ersatz für essigsaure Tonerde in den Verkehr [1]). Modenol ist eine Arsenquecksilbersalicylatlösung, welche als Ersatz für Enesol dienen soll; es wird von E. Merck, C. F. Boehringer & Söhne und L. Knoll & Co. dargestellt.

Noventerol von Wolff in Elberfeld ist ein neues Darmadstringens, ein Aluminiumsalz einer Tannin-Eiweißverbindung, und verbindet mit der Wirkung des Tannin-Eiweiß (Tannalbin) die adstringirende Wirkung des Aluminiums. Es enthält 50 Proz. Tannin und ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich [2]).

o-Oxychinolinsalicylsäureester der Firma Athenstädt & Redeker ist nach Th. Brugsch und R. Wolffenstein [3]) ein wertvolles Gichtmittel, dessen analysierende Komponente weiterhin seine Anwendung bei Gelenkrheumatismus, destruirenden Gelenkprozessen und neuralgischen Beschwerden empfiehlt. Sein Wirkungsmechanismus ist auf eine die Harnsäurebildung hemmende Wirkung zurückzuführen.

Optochin, Äthylhydrocuprein ist von Morgenroth bei Pneumokokkeninfektion erprobt und in den Arzneischatz auf Grund der gemachten Erfahrungen eingeführt. Es wird auch bei Behandlung der Pneumonie und in der Augenheilkunde bei Ulcus Corneae serpens erfolgreich verwendet. Sowohl als freie Base — Optochin basicum —, als Hydrochlorid — Optochin hydrochloricum — und als Salicylsäureester verwandt. Das von den Farbenfabriken Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen hergestellte Ortizon, eine Verbindung von Wasserstoffsuperoxyd und Harnstoff, hat in verschiedenen Formen, als Mundstift und Mundwasserkugel, vielfach Anwendung und günstige Beurteilung gefunden.

Bei Mund- und Rachenerkrankungen findet Anwendung das Rhodaform, Hexamethylentetraminmethylrhodanid, $C_6H_{12}N_4CH_3.CNS$. Es bildet ein farbloses und geruchloses, bei 193° schmelzendes Pulver. Unter dem Namen „Radaryl“ kam eine sogenannte radioaktivierte Acetylsalicylsäure von Merz in den Verkehr.

Knoll & Co. in Ludwigshafen bringen unter dem Namen Paraudin ein Diacetyldihydromorphin in den Verkehr. Nach Kolbe [4]) besitzt dasselbe vor dem Morphiumhydrochlorid den großen Vorzug, daß ihm die gefährliche Nebenwirkung, Gewöhnung hervorzurufen, fehlt oder doch in geringerem Grade zukommt. Unter dem Namen Pyrochinin wird das Chinin-Pyramidon-Doppelsalz der Kampfer-

[1]) Vierteljahrsschr. prakt. Pharm. 1915, S. 8. — [2]) Med. Klinik 1915, S. 808. — [3]) Berl. klin. Wochenschr. 1915, S. 157. — [4]) D. med. Wochenschr. 1915, S. 846.

säure als Antipyretikum und Analgetikum empfohlen[1]). Parachelidon soll sämtliche Alkaloide aus Chelidonicum majus enthalten, und zwar Chelidonin, Chelerythrin, Protopin, Chelidysin und Chelidoxanthin, gebunden an Chelidonsäure, Oxytrikarballylsäure und Äpfelsäure. Es wirkt narkotisch wie Morphium und soll als Spezifikum gegen Affektionen der inneren Lebersubstanz sowie als schmerzstillendes Mittel bei Magen- und Darmschmerzen Anwendung finden.

Unter dem Namen Providoform bringt die Providolgesellschaft in Berlin Tribromnaphtol in den Verkehr, welche nach den früheren Untersuchungen Becholds als das stärkste der halogensubstituierten Phenole, namentlich in seiner Wirkung auf Diphtherie- und Typhusbazillen, bezeichnet werden muß. Es wird neuerdings von Leser, Ziegler und Leschke bei Diphtherie, auch als Jodoformersatzmittel empfohlen[2]).

Sagrotan oder Chlorxylenol-Sapokresol heißt ein neues, wasserlösliches Desinfektionsmittel, welches aus einem in Seife gelösten, molekularen Gemisch von Chlorxylenol und Chlorkresol besteht. Nach Schottelius soll dasselbe dem Lysol um das Doppelte in seiner Wirkung überlegen sein. Paraquin, dargestellt von G. Henning (Berlin), ist identisch mit dem Perhydrol-Merck, also eine 30 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung. „Paraquin fest" ist eine Mischung von Wasserstoffsuperoxyd mit Karbamid.

Salusil ist der Sammelname für eine Gruppe von kolloidalen Mischungsprodukten, welche im wesentlichen Kieselsäure oder kieselsäurehaltige Körper enthalten. Die wesentlichste Eigenschaft dieser aus besonders präparierter Kieselsäure bestehenden Kolloide ist deren außerordentlich hohes Aufsaugungsvermögen, welches von großer Bedeutung für medizinische Zwecke geworden ist. Es ist möglich, jede Flüssigkeit in das staubfreie, trockene Pulver zu bringen, so z. B. bis zu 50 Proz. Perubalsam. Durch diese Bindung der Kolloide an die chemischen Lösungen ist die Möglichkeit gegeben, bei allen Arten von sezernierenden Flächen das Sekret durch das Kolloid selbst zum Aufsaugen zu bringen, wobei gleichzeitig das Medikament an den Ort der Wahl gebracht wird. Die von A. Roesen mit gutem Erfolge angewendeten Kolloide Salusil bringen Krewel & Co. in Cöln in den Handel[3]). Sapofen ist ein mit Harzseife in Lösung gebrachtes Teeröl, welches beim Verdünnen mit Wasser eine Emulsion gibt. Die von J. D. Riedel (Berlin) dargestellte, dem Kreolin ähnliche, teerartig riechende Flüssigkeit enthält etwa 20 Proz. Kresole.

[1]) Therap. Monatsh. 1915. — [2]) Münch. med. Wochenschr. 1914, S. 1930; 1915, S. 1381. — [3]) Ibid. 1915, S. 186.

Toramin ist das Ammoniumsalz des Malonsäuretrichlorbutylesters, $H_2C\langle{}^{COONH_4}_{COOC(CH_3)_2CH_3}$ Nach Erich Meyer[1]) ist dies von Wolfenstein dargestellte Präparat ein Heilmittel gegen Hustenreiz, sowie überhaupt bei Erkrankungen der Atmungsorgane. Theacylon, d. i. Acetylsalicyltheobromin, ein kernsubstituiertes Theobrominpräparat, soll nach A. Hoffmann[2]) anderen Theobrominpräparaten überlegen, vor den bitteren, laugenhaft schmeckenden Doppelsalzen der Base den Vorzug besseren Geschmacks haben und besonders zur Behandlung chronischer Herz- und Nierenkrankheiten zu empfehlen sein. Taponal wird als Ersatzprodukt des Pantopons verwendet. Während das letztere 47,5 Proz. Morphin, 11,2 Proz. Narkotin, 6,4 Proz. Kodein und 10,9 Proz. andere Opiumalkaloide enthält, ist das nach Angaben von C. A. Huber und P. van der Wielen[3]) durch Ausziehen von Opium mit salzsäurehaltigem Wasser und Ausfällen mit Ammoniak gewonnene Taponal ein Gemenge von 37,4 Proz. Morphin, 14 Proz. Narkotin, 3 Proz. Kodein und 7,5 Proz. anderer Opiumalkaloide. Trixidin nennen Kolle, Hartoch und Schürmann Antimontrioxyd, welches nach ihnen von allen bisher bekannten Antimonverbindungen bei Trypanosomen am meisten leiste.

E. Merck hat eine für medizinische Zwecke gereinigte Tierblutkohle auf den Markt gebracht, über deren erfolgreiche therapeutische Verwendung bei Cholera, Ruhr und anderen Darmaffektionen Untersuchungen von v. Noorden, Stoerck und Wolff-Eisner vorliegen.

Vernisan von Nissen in Cöln ist Jodphenolkampfer, wirkt antiseptisch und desinfizierend.

Wismutsubacetat, $CH_3 . COO . BiO$, nach Frerichs bringt E. Merck in den Handel. Das nach einem besonderen Verfahren dargestellte Präparat bildet ein feines, weißes, zartes Pulver, welches äußerlich in Streupulver oder Salben Verwendung finden soll.

Sera und Antitoxine sind durch den Krieg zu besonders großer Wichtigkeit gelangt. Impfungen gegen Typhus und Cholera sind bei unseren Truppen in ausgedehnterem Maße vorgenommen. Auch Tetanus-, Diphtherie-, Dysenterie- und Meningokokkenserum sind viel angewandt. Zur Verbilligung des großen Verbrauchs an Impfstoff und Nährböden haben Uhlenhut und Messerschmidt ähnlich den Konserven konservierte Nährböden für den Feldgebrauch zusammengesetzt, welche in Blechbüchsen abgegeben werden.

---

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 1915, S. 873. — [2]) Münch. med. Wochenschr. 1915, S. 1108. — [3]) Pharm. Weekbl. 1915, p. 860.

Seit Kriegsbeginn kommt der Abwehr und Vertilgung des Ungeziefers unserer Armeen in den feindlichen Ländern, welches den Soldaten nicht nur große Qualen bereitet, sondern diese auch der Gefahr aussetzt, dem Flecktyphus, dessen Vermittlerin die Kleiderlaus ist, zum Opfer zu fallen, größte Bedeutung zu. Das beste und wirksamste Mittel zur Abtötung der Tiere, strömender Wasserdampf oder trockene Hitze von 115° in etwa halbstündiger Einwirkung, kann nur begrenzt angewendet werden. Man ist deshalb auch auf chemische Mittel angewiesen. Die Industrie hat in der Herstellung von Entlausungsmitteln ein großes und dankbares Arbeitsfeld ersprießlicher Tätigkeit gefunden. Die in ungezählter Menge vorgeschlagenen Mittel enthalten ätherische Öle und Phenole als die hauptsächlichsten Bestandteile, auf die sich ihre Wirksamkeit stützen. Die ätherischen Öle wirken wohl vertreibend, aber nicht tötend, die Wirkung der Phenole und deren Ester ist abhängig von der Einwirkungszeit. Einige der wichtigsten Mittel sind Alarin, Anisol, Cinol, Globol (Dichlorbenzol), Lausofan (Cyklohexanon), Toxan, Trisanol usw. Wenn auch manche der vorgeschlagenen Mittel sich von vorübergehender Wirkung erwiesen haben, keines derselben hat sich als wirklich zuverlässig wirksam bewährt, einige derselben hatten auch schädliche Nebenwirkungen.

Über die Kataphorese von Arzneimitteln sowie über die neuere Entwickelung der Arzneimittellehre und den § 1, Abs. 2 des Patentgesetzes sprach ausführlich P. Traube[1]) in der Pharmazeutischen Gesellschaft. Die Arbeiten von Traube bilden einen weiteren Ausbau seiner Forschungen über Giftwirkung und Oberflächenspannung, und bringt die Kataphorese die Möglichkeit, in kolloidalen Lösungen, wie z. B. Pflanzenauszügen eine Trennung der wirksamen von den weniger wirksamen Bestandteilen herbeizuführen und so besonders wirksame Präparate zu schaffen. Auch zur Prüfung von Arzneimitteln soll nach Traube die Kataphorese neue Mittel und Wege uns liefern.

Die Herstellung und Prüfung von destilliertem Wasser für pharmazeutische Zwecke ist, seitdem die Beschaffenheit desselben für die Herstellung von Salvarsanlösungen besondere Bedeutung erlangt hat, ein in jedem Jahre wiederholt bearbeiteter Gegenstand. Rogée empfahl einen einfachen Apparat zur Herstellung von einwandfreiem destillierten Wasser und beschäftigt sich eingehend mit der Prüfung desselben, wobei er eine Verschärfung der Prüfungsvorschriften auf Chlor durch Erhöhung der zur Untersuchung dienenden Wassermenge auf mindestens 50 ccm, auf Kohlensäure durch Ersatz des Kalkwassers durch Barytwasser oder Bleiessig empfahl. Tillmanns und

[1]) Ber. Pharmaz. Gesellsch. 1915, S. 379.

H. Mildner betonen, daß im destillierten Wasser drei Verunreinigungen störend wirken können, die Anwesenheit von größeren Mengen Bakterien, von Glasbestandteilen und von Schwermetallen. Die bakteriologische Prüfung kann durch die Bestimmung des Reduktionsvermögens gegen Kaliumpermanganat unterstützt werden, muß jedoch eine erhebliche Verschärfung gegenüber der sonst üblichen Art der Ausführung erfahren, wofür die Verf. ebenso wie zur Prüfung auf Glasbestandteile und Schwermetalle genaue Anleitung geben.

Über die Haltbarmachungen von Wasserstoffsuperoxydlösungen mittels Acetanilid berichtet J. S. White[1]). Nach ihm ist diese Konservierung besonders in Amerika gebräuchlich. Man verwendet dort 1 mg auf 1 Fluidunze. Solche Azetanilid enthaltende Wasserstoffsuperoxydlösungen kann man nach White ohne wesentliche Zersetzung durch einfaches Abdampfen konzentrieren.

Über den Ersatz der Jodtinktur durch Bromchloroform haben K. Feist und Fr. Bonhoff[2]) im Hinblick auf ein mögliches, wenn auch nicht sehr wahrscheinliches Knappwerden von Jod Versuche angestellt. Nach diesen Versuchen ist eine 5 proz. Bromchloroform ein Mittel, das, wie Jodtinktur, die Haut auch in den tiefsten Schichten absolut keimfrei macht und keine Reizerscheinungen hervorruft und deshalb geeignet ist, für den Fall des Jodmangels die Jodtinktur in der Hautdesinfektion und Wundbehandlung zu ersetzen.

Als Ersatz für Jodtinktur, der auch die Anwendung von Jod in statu nascendi gestattet, wurden von J. Schumacher[3]) die alkoholischen Lösungen von Jodkalium und Ammoniumpersulfat empfohlen, welche getrennt aufbewahrt und so angewendet werden, daß man die Haut zuerst mit der alkoholischen Jodkaliumlösung, dann mit der Ammoniumpersulfatlösung bestreicht.

Zur Wertbestimmung von Airol und anderen organischen Jodpräparaten empfehlen E. Rupp und F. Lehmann[4]) Erhitzen mit Salpetersäure mit überschüssiger $^{n}/_{10}$-Silbernitratlösung während zwei bis drei Minuten, Oxydation der eventuell gebildeten salpetrigen Säure mit Kaliumpermanganatlösung, Entfernung des Überschusses von dieser mit Ferrosulfat und Rücktitrieren des Überschusses an Silbernitrat mit $^{n}/_{10}$-Kaliumrhodanatlösung Für solche Präparate, an welchen das Jod intensiv erhaftet, wird die Zerstörung im Kjeldahl-Kolben mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat empfohlen.

Zur Gehaltsbestimmung organischer Silberpräparate empfiehlt F. Lehmann[5]) wiederholt das von ihm ausgearbeitete Per-

---

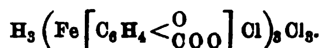
1) Chem.-Ztg. 1915, Nr. 13/14. — 2) Münch. med. Wochenschr. 1915, S. 132. — 3) D. med. Wochenschr. 1915, Nr. 8. — 4) Arch. pharm. 1915, S. 443. — 5) Ibid., S. 42.

manganatverfahren, dessen allgemeine Anwendbarkeit er an zahlreichen Silberpräparaten, außer Protargol und Kollargol, dartut. Je nach Silbergehalt werden 0,2—0,5—1,0 der Substanz in einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben von etwa 400 ccm Inhalt in 10 ccm Wasser gelöst, zu der Lösung fügt man unter Umschwenken 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und gleich darauf unter beständigem Schütteln 2 g gepulvertes Kaliumpermanganat. Nach 15 Minuten langem Kochen verdünnt man bei chloridfreien Präparaten das Gemisch mit 50 ccm Wasser, setzt zur Zerstörung der Permanganat- bzw. Mangansuperoxydreste Ferrosulfat hinzu, bis eine klare, gelblich gefärbte Lösung resultiert und titriert mit $^{n}/_{10}$-Kaliumrhodanatlösung. Bei chloridhaltigen Präparaten wird das Reaktionsgemisch zunächst auf dem Drahtnetz zur Zersetzung des Chlorsilbers erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, entfärbt mit Ferrosulfatlösung und titriert mit $^{n}/_{10}$-Kalium-Rhodanatlösung. Dieses Verfahren hat J. Herzog[1]) ebenfalls für sehr brauchbar befunden und empfiehlt es in Übereinstimmung mit Lehmann zur Wertbestimmung der arzneiliche Anwendung findenden Silberpräparate, wie Argentum colloidale und Argentum proteinicum.

Zur Prüfung auf Peroxyde im Äther empfiehlt F. Dietze Durchschütteln von 5 cm Äther mit 1 ccm $^{n}/_{10}$-Ammoniumrhodanidlösung mit zwei Tropfen Ferroammoniumsulfatlösung. Bei Gegenwart von Peroxyden tritt eine sofortige Rotfärbung ein.

Über das Verhalten des Bittermandelwassers in Arzneizubereitungen hat eine Arbeit von E. Rupp und A. Hölzle[2]) wertvolle Aufschlüsse gegeben. Nach den Untersuchungen der Genannten übt Benzaldehyd in stark verdünnten Lösungen von Blausäure eine gewisse Schutzwirkung aus. Dieselbe versagt aber bei Gegenwart von Zucker, so daß Zubereitungen von Bittermandelwasser am besten ungezuckert bleiben, wenn eine Zersetzung desselben verhütet werden soll.

Die bekannte Salicylsäure-Eisenchloridreaktion, dunkelviolette Färbung bei Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung zu einer Lösung von Salicylsäure ist nach M. Claaz[3]) auf die Bildung von Ferrisalicylowasserstoffsäure zurückzuführen:



$$H_3\left(Fe\left[C_6H_4<^{O}_{COO}\right]Cl\right)_3Cl_3.$$

Über einfache und komplexe Eisensalicylate hat M. Claasz[4]) eingehende Untersuchungen angestellt. Danach sind die Ferrisalicylate, soweit sie herstellbar sind, unlösliche Verbindungen und arzneilich wertlos. Als „Ferrum salicylicum“ kommt nur das Ferrosalicylat in

1) Arch. pharm. 1915, S. 441. — 2) Ibid., S. 401. — 3) Ibid., S. 360. — 4) Ibid. S. 342.

Betracht, welches geeignet ist, als Arzneimittel Anwendung zu finden, da es ausgesprochene antiseptische und abstringierende Eigenschaften besitzt. Dieses Ferrosalicylat, $\left(C_6H_4<^{OH}_{COO}\right)_2Fe$, bildet sich bei der Wechselzersetzung von Natriumsalicylat mit Ferrosulfat. Beim Mischen von Lösungen beider Komponenten entsteht keine Fällung, die Mischung wird aber intensiv braun, oder beim Erwärmen entsteht eine anfangs farblose, bald braun werdende Ausscheidung. Sobald man aber der Mischung vor dem Erwärmen ein geeignetes Reduktionsmittel, z. B. Natriumhydrosulfit zusetzt, so hellt sich die Lösung auf, und beim Erwärmen scheidet sich das Ferrosalicylat in farblosen Kristallen aus.

Nach O. v. Friedrichs[1]), welcher schätzenswerte Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Schimmelpilzen auf den Alkaloidgehalt des Opiums bringt, läßt Aspergillus niger Morphin unverändert, greift aber Kodeïn und Narkotin an. Auch der auf levantinischem Opium gefundene Aspergillus ostianus griff Morphium nur unbedeutend an, während Penecillium viridicatum und Citromyces glaber auf die Opiumalkaloide gar keine Wirkung ausübten, so daß angenommen werden muß, daß die an unzweckmäßig aufbewahrtem Opium bisweilen bemerkte Schimmelbildung für den Alkaloidgehalt des Opiums keine praktische Bedeutung hat.

Zur Frage der Sterilisation von Morphiumlösungen äußert sich Fleißig[2]) dahin, daß nach seinen Erfahrungen die Sterilisation von Morphiumlösungen durchaus überflüssig ist, und die nach einer Morphiuminjektion eintretenden Infektionen auf eine schlecht gereinigte Haut oder Spritze zurückzuführen sind.

Über die Verwendung von Merkuriacetat als Oxydationsmittel in der Alkaloidchemie, welche zuerst von J. Tafel bei Oxydation von Chinolin benutzt wurde, hat J. Gadamer[3]) Untersuchungen bei mehreren Alkaloiden ausgeführt, nach deren Ergebnissen das Merkuriacetat als Oxydationsmittel in der Alkaloidchemie ganz ausgezeichnete Dienste zu leisten vermag, und zwar nicht nur in qualitativer, sondern vor allem auch in quantitativer Beziehung, da das dabei entstehende Merkuroacetat wegen seiner Schwerlöslichkeit direkt gesammelt und zur Wägung gebracht werden kann.

Zur Wertbestimmung der Chinarinde empfiehlt E. Richter ein Verfahren mit Hilfe von Pikrinsäure, welche nach G. Fromme sehr brauchbar ist. Auch G. Frerichs und E. Mannheim[4]) haben eingehende Untersuchungen über die im Deutschen Arzneibuch angegebene Wertbestimmungsmethode der Chinarinde, sowie über die Brauchbar-

[1]) Z. physik. Ch. 1914, S. 276. — [2]) Schweiz. Apoth.-Ztg. 1915, N. 3. — [3]) Arch. pharm. 1915, S. 274. — [4]) Ibid., S. 117.

keit des Hämatoxylins als Indikator bei maßanalytischen Alkaloidbestimmungen angestellt. Sie geben der Frommeschen Methode mit einigen Modifikationen vor derjenigen des Arzneibuches. den Vorzug, Modifikationen, denen Fromme unbedingt zustimmt. E. Lehmann und Ph. Palm[1]) wiesen nach, daß das in der Rinde enthaltene Alkaloidgemisch aus einem kristallisierten, in kalter Salzsäure löslichen, mit einem amorphen, in kalter Salzsäure unlöslichen Anteil besteht, welcher letztere bei der Titration nicht mitbestimmt wird, wodurch sich der Unterschied zwischen der gravimetrischen und titrimetrischen Bestimmungsmethode erklärt, und auch der Umstand seine Erklärung findet, daß das mit Säure bereitete Fluidextrakt in seinem Alkaloidgehalt stets hinter der Rinde zurücksteht, da das Fluidextrakt nur die kristallisierten Basen enthalten kann. Die Verfasser geben zur Bestimmung dieser ein besonderes Verfahren an.

Die von seiten der Industrie bereits früher betonte Gleichwertigkeit des synthetischen und künstlichen Kampfers in therapeutischer Hinsicht wird von anderer Seite bestritten, z. B. von D. Deußen[2]), welcher von der Verwendung des synthetischen Kampfers zu subkutanen Injektionen abrät und nur für dessen Verwendung zu äußerlichen Zwecken eintritt. Neuerdings hat sich die preußische wissenschaftliche Deputation für das Medizinalwesen gutachtlich darüber geäußert, ob Bedenken gegen die Verwendung des künstlichen Kampfers in der Krankenpflege bestehen. Der Referent Heffter[3]) hält es bei dem vollständigen Fehlen sicherer und genauer klinischer Beobachtungen für bedenklich, den künstlichen Kampfer ohne weiteres für die innerliche und subkutane Anwendung in der Krankenhausbehandlung an Stelle des natürlichen Kampfers zu setzen, bezeichnet aber zur Herstellung der Zubereitungen, die zu äußerlicher Anwendung bestimmt sind, den Ersatz von natürlichem Kampfer durch künstlichen Kampfer für erlaubt.

Dem gegenüber bemerkt Fröhner[4]), daß er nach seinen therapeutischen Versuchen bei Pferden bereits im Jahre 1908 den künstlichen Kampfer als Ersatzmittel des natürlichen empfohlen habe, weshalb er auch der Meinung sei, daß die Bedenken gegen seine Anwendung beim Menschen nicht begründet sind, während Heubner[5]) den Vorschlag Heffters befürwortet, gleichzeitig auch darauf hinweist, daß die als Hautreizmittel bestimmten Kampferzubereitungen ohne weiteres durch andere Hautreizmittel ersetzt werden können.

---

[1]) Arch. pharm. 1915, S. 393. — [2]) Pharm. Ztg. 1914, Nr. 87. — [3]) Vierteljahrsschr. ger. Medizin, 3. Folge, XLIX, 1. — [4]) Pharm. Ztg. 1915, S. 24. — [5]) Therap. Monatsh. 1915.

R. Eder[1]) hat das Chrysarobin beachtenswerten Untersuchungen unterworfen, bei welchen er zunächst das oxydierte Chrysarobin untersuchte, um danach zu versuchen, die leicht veränderlichen Reduktionsstufen der in diesem vorhandenen Körper, wie sie anscheinend im ursprünglichen Chrysarobin auftreten, zu fassen. Als Bestandteile des in alkalischer Lösung durch Luft oxydierten Chrysarobins wurden gefunden: etwa 0,2 Proz. Emodin, etwa 32 Proz. methoxylhaltige Chrysophansäure und etwa 18 Proz. Dehydroemodinanthranol-monomethyläther und etwa 26 Proz. amorphe, dunkelviolette und dunkelbraunrote Produkte. Die methoxylhaltige Chrysophansäure bestand aus 29 Proz. Emodinmonomethyläther und 71 Proz. Chrysophansäure. Der Dehydroemodinanthranolmonomethyläther findet sich in gleicher Form auch im ursprünglichen Chrysarobin, weil er bei der Luftoxydation des Chrysarobins in 1 bis 2proz. Natronlauge nicht verändert wird. Chrysophansäure und Emodinmonomethyläther und Emodin finden sich im ursprünglichen Chrysarobin in reduzierter Form, wahrscheinlich in Form leicht oxydabler Anthranole.

[1]) Arch. pharm. 1915, S. 1.

Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

Von

Heinr. Beckurts.

Biographisches. Am 11. Oktober 1915 starb nach kurzem Krankenlager im Alter von 68 Jahren der ordentliche Professor und Direktor des Laboratoriums für Nahrungsmittelchemie und angewandte Chemie an der Universität Würzburg, Dr. Ludwig Medicus, der auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie eine ersprießliche Lehr- und Forschertätigkeit ausgeübt hat.

Gleichfalls im Berichtsjahre, am 24. Juli, verschied nach langem Leiden der Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Bernhard Proskauer, Direktor des Berliner Städtischen Untersuchungsamtes, im 65. Lebensjahre. Seine Arbeiten liegen fast ausschließlich auf dem Gebiete der Gesundheitspflege, besonders der Reinigung von Abwässern. Er war langjähriger Mitarbeiter des Chemischen Zentralblattes.

Literatur. Experimentelle und kritische Beiträge zur Neubearbeitung der Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie von Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich. II. Band. Herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamte. Berlin, Julius Springer, 1915.

Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel. Herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamte. Heft 5: Kaffee, Heft 6: Kaffee-Ersatzstoffe. Berlin, Julius Springer, 1915. Fortsetzung der Hefte 1—4, welche Honig, Speisefette und -öle, Essig und Essigessenz sowie Käse behandeln.

Das Lebensmittelgewerbe. Ein Handbuch für Nahrungsmittelchemiker, Vertreter von Gewerbe und Handel, Apotheker, Ärzte, Tierärzte, Untersuchungsbeamte und Richter. Unter Mitwirkung zahlreicher Nahrungsmittelchemiker herausgegeben von Prof. Dr. v. Buchka, Geh. Oberregierungsrat und Vorstand der Kaiserl. Techn. Prüfungsstelle. Leipzig, Akad. Verlagsanstalt, 1915.

Nahrungsmittelchemie in Vorträgen, gehalten auf dem von Prof. Dr. K. v. Buchka, Dr. W. Kerp und Dr. Th. Paul veranstalteten ersten Fortbildungskursus in der Nahrungsmittelchemie. Herausgegeben von Dr. W. Kerp. Leipzig, Akadem. Verlagsanstalt, 1915.

Die Vorträge behandeln in sorgfältiger Auswahl solche Fragen der Nahrungsmittelchemie und ihrer Grenzwissenschaften, die für die nahrungsmittelchemische Forschung und Praxis besonders zeitgemäß und wichtig sind.

Der Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln stand unter dem Einfluß des Krieges und erforderte im Interesse der Sicherstellung unserer Ernährung einschneidende behördliche Maßnahmen. Eine ausführliche Darstellung der zur Sicherung der Volksernährung im Deutschen Reiche seit Kriegsausbruch im Jahre 1914 getroffenen Anordnungen findet sich in:

Dr. Carl Heinrici, Regelung des Verkehrs mit Brotgetreide, Mehl und Hafer. Berlin, Franz Vahlen, 1915.

Im Berichtsjahre haben diese Maßnahmen Erweiterungen gefunden, welche sich nicht nur auf den Verkehr mit Brotgetreide und Mehl erstrecken, sondern auch andere wichtige Nahrungsmittel umfassen. So wurde unter anderem durch Verordnung des Bundesrates vom 2. Oktober 1915 die Verwendung von Vollmilch und Sahne in gewerblichen Betrieben zum Backen verboten und durch Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 4. November 1915 die Milchpreise und der Verkehr mit Milch geregelt. In einer Ausführungsbestimmung des preußischen Ministers des Innern vom 18. Oktober 1915 wurde die Verwendung von Milch jeder Art oder Sahne zur Herstellung von Schokoladen verboten, ferner auch die Herstellung von Schlagsahne und von Sahnepulver, sowie die Verwendung von Milch zur Brotbereitung. Auf eine Ersparnis im Verbrauch von Zucker, Milch und Sahne wirkt die Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 16. Dezember 1915 über die Herstellung von Süßigkeiten und Schokolade hin, wonach in gewerblichen Betrieben zur Herstellung von Süßigkeiten nur die Hälfte der Zuckermenge verarbeitet werden darf, welche in der Zeit vom 1. Oktober 1914 bis 30. September 1915 verbraucht worden war. Alle diese und viele andere Maßnahmen, deren Aufführung an dieser Stelle zu weit führen würde, bezwecken, dem deutschen Volke in dem harten Kampfe, der ihm aufgedrungen ist, das Durchhalten zu ermöglichen. Ihre Durchführung hat selbstverständlich an vielen Stellen Nachteile im Gefolge gehabt, wurde aber durchweg in dem Gefühl, daß das Wohl des einzelnen zugunsten der Gesamtheit zurücktreten muß, von der Bevölkerung willig getragen. Noch in anderer Beziehung macht sich der Krieg auf dem Lebensmittelmarkte bemerkbar, nämlich auf dem Gebiete des Verkehrs mit sogenannten Liebesgaben.

Zahlreich sind die Angaben über unreelle Liebesgaben gewesen, welche neben den reellen Waren den im Felde stehenden Truppen von ihren Angehörigen zugesandt wurden. Der Herstellung dieser unreellen Erzeugnisse lag offensichtlich das Bestreben zugrunde, durch Ausbeutung der Liebe der Angehörigen der im Felde stehenden Soldaten möglichst schnell viel Geld zu verdienen. Als erster hat A. Juckenack[1]) in einem Aufsatz, „Liebesgaben auf dem Lebensmittelmarkte", seine Beobachtungen über solche minderwertige Gaben niedergelegt und nachgewiesen, wie dringend notwendig es ist, daß die Nahrungsmittelgesetzgebung auch dem Verkehr mit minderwertigen Lebensmitteln Rechnung trägt, die unter irreführenden Bezeichnungen vertrieben werden.

Andere, namentlich die Vorstände von Nahrungsmitteluntersuchungsanstalten, sind dem Beispiele Juckenacks gefolgt und haben die Mißstände aufgedeckt, welche beim Vertriebe alkoholhaltiger Genußmittel, von Kaffeetabletten, Teetabletten, Milchtabletten usw. aufgetreten sind. Auch die vielen „Ersatzmittel", die eine besonders große Bedeutung während der Kriegszeit beanspruchen, sind vielfach Gegenstand berechtigter, meist abfälliger Erörterungen gewesen.

Naturgemäß stellten die durch Vorstehendes gekennzeichneten folgenschweren Einwirkungen des Krieges auf die Ernährung, die Änderungen in der Herstellung und dem Verkauf vieler Nahrungsmittel auch dem Nahrungsmittelchemiker eine Fülle neuer Aufgaben und wurden dadurch Anlaß zu Untersuchungen, die in früherer Zeit nicht erforderlich gewesen waren.

Die Jahresversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker, auf welcher stets eine Fülle neuerer Forschungen auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie zur Erörterung kamen, ist im Berichtsjahre aus naheliegenden Gründen ausgefallen.

Fleisch. Fleischwaren. Eier.

Die Frischhaltung von Lebensmitteln durch Kälte unter Berücksichtigung der erforderlichen technischen Einrichtungen macht Stefeld[2]) zum Gegenstand einer ausführlichen Darstellung. Er verspricht sich von der Anwendung von Kälte als Konservierungsmittel für die Zukunft einen ganz bedeutend ausgedehnten Gebrauch.

Die Beziehungen zwischen Verdorbensein und Alter der Hühnereier erörterte H. Kühl[3]), indem er ausführt, daß das spezifische Gewicht nur Schlüsse auf das Alter der Eier zulasse, und daß

[1]) Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **29**, 241 (1915). — [2]) Vierteljahrsschr. öffentl. Gesundheitspfl. **47**, 227 (1915). — [3]) Hyg. Rundsch. **24**, 253 (1914).

mit der durch Wasserverlust verbundenen Abnahme desselben das Verderben der Eier nichts zu tun habe. Vielmehr werde diese lediglich durch Fäulnisorganismen herbeigeführt.

Nach einem Gutachten des Kaiserl. Gesundheitsamtes ist langsam aufgetautes Gefrierfleisch eine gute Ware, welche keinen Unterschied gegenüber Fleisch zeigt, welches nicht gefroren war. Dagegen werde durch gewaltsames, schnelles Auftauen das Gefrierfleisch bedeutend verschlechtert, weil es dabei bis zu 30 Proz. seines Saftes abgibt und außerdem leicht in Fäulnis gerät.

Buttenberg und v. Noël[1]) machen Mitteilungen über die technische Verarbeitung der großen Seefische, wie Dorsch, Kabeljau, Schellfisch, zu gesalzener und getrockneter Dauerware.

Über die Bestimmung des Fleischextraktgehaltes in Bouillonwürfeln machen Th. Sudendorf und O. Latermann[2]) Angaben, welche geeignet erscheinen, den Fleischextraktgehalt in Bouillonwürfeln und ähnlichen Präparaten zu regeln, zumal jetzt wohl darüber keine Meinungsverschiedenheit mehr besteht, daß nicht der Geschmack der Bouillonwürfel für dessen Güte maßgebend ist, sondern deren Gehalt an Fleischextraktivstoffen, welche den wichtigsten Bestandteil derselben bilden.

Milch. Käse.

Über den Einfluß der Zuckerrübenfütterung auf die Zusammensetzung des Milchfettes arbeiteten J. Boes und H. Weyland[3]). Zu ihren Untersuchungen stand denselben Butter aus der Gegend der Aisne zur Verfügung, wo die Kühe infolge der Kriegsverhältnisse ausschließlich mit Zuckerrüben gefüttert wurden. Bei diesen Untersuchungen ergab sich in der Butter ein sehr geringer Aschengehalt (0,062 Proz.), im Butterfett der hohe Gehalt an flüchtigen, löslichen, sowie besonders an flüchtigen, unlöslichen Fettsäuren. Die Reichert-Meißlsche Zahl betrug nämlich 28,16, die Polenskesche Zahl 6,16, womit übrigens die bei früheren Untersuchungen erhaltenen Werte recht gut übereinstimmen.

K. Amberger[4]) bespricht an der Hand einiger Fälle die Schwierigkeiten, welche sich der Beurteilung der Milch aus dem Analysenbefunde entgegenstellen. Er macht dabei Mitteilung von zwei Fällen, in welchen Futtermangel für nicht normale Zusammensetzung der fraglichen Milchsorten in Frage kam, welche sehr geringen Gehalt an fettfreier Trockensubstanz bei normalem Fettgehalt besaßen. Bei Verabreichung guten Futters in ausreichender Menge stieg die fettfreie Trockensubstanz

[1]) Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **30**, 1 (1915). — [2]) Ibid. **29**, 1 (1915). — [3]) Ibid., S. 473. — [4]) Ibid. **30**, 16.

wieder auf normalen Gehalt infolge Zunahme des Eiweißgehaltes, wodurch wieder bewiesen ist, daß gutes Futter eine Vermehrung des Eiweißgehaltes der Milch veranlassen kann.

Auf eine nachteilige Wirkung der Rübenfütterung auf die Milch macht J. Rolle[1]) aufmerksam. Infolge Auftretens von Betain in der Milch säuerte eine durch Rübenfütterung gewonnene Milch erst nach 10 Tagen, weil, wie er annimmt, durch Betain die durch die auch in frischer Milch niemals fehlenden Bakterien der Milchsäuregärung sich bildende Milchsäure gebunden wird und somit erst Säuerung der Milch eintreten kann, wenn freies Betain nicht mehr vorhanden ist. Solche milchsaures Betain enthaltende Molken geben mit Kalilauge den charakteristischen Geruch nach Heringslake.

Seitdem durch die in den „Festsetzungen über Lebensmittel" für Käse getroffenen Bestimmungen die Beurteilung von Käse nach dem Fettgehalt der Käsetrockenmasse erfolgen soll, ist die Fettbestimmung im Käse von besonderer Wichtigkeit, weshalb hier auf die vergleichende Prüfung einiger Käsefettbestimmungsmethoden von N. A. Brodrik-Pittard[2]) besonders hingewisen werden soll.

Butter, Speisefette und Öle.

Nach Weigmann[3]) ist es möglich, ohne zu große Schwierigkeiten eine Butter herzustellen, die auch bei nicht günstigen Lagerungsbedingungen eine Haltbarkeit von etwa $1^1/_2$ Jahren hat. Das Weigmannsche Verfahren beruht auf der Verwendung von pasteurisiertem Rahm, Reinsäuerung und möglichster Vermeidung einer neuen Infizierung des Buttergutes während der Butterbereitung.

An Stelle des in Deutschland nicht mehr vorhandenen Sesamöles darf nach Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 1. Juli 1915 Stärkemehl in Mengen von 2—3 Promille der Margarine als Erkennungsmittel zugesetzt werden.

Die chemische und physiologische Prüfung gehärteten Walfischtrans und gehärteten Erdnuß-, Sesam- und Baumwollsamenöles haben Thoms und Müller[4]) ausgeführt. Sofern die kleinen Mengen Nickel, welche 0,1—6 mg in 1 kg Fett betragen, unschädlich sind, wie Lehmann annimmt, geben nach den genannten Autoren die gehärteten Fette keinen Anlaß zur Beanstandung als Nahrungsmittel. Doch halten sie für angezeigt, gehärtete Fette mit höherem Schmelzpunkt als 37° durch Zusatz von Öl auf niederen Schmelzpunkt zu bringen. Zu gleichen Ergebnissen haben die Untersuchungen von Süßmann[5]) geführt.

[1]) Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **30**, 361. — [2]) Ibid. **29**, 112 (1915). — [3]) Milchw. Zentralbl. **44**, 353 (1915). — [4]) Arch. d. Hyg. **84**, 54 (1915). — [5]) Ibid., S. 121.

Vor kurzem haben Tortelli und Jaffe[1]) eine Reaktion zur Herkunftsfeststellung gehärteter Fette beschrieben, welche durch spezifische Bestandteile in den Tranen der Seetiere bedingt sein soll und die darauf beruht, daß die Trane einen chromogenen Stoff enthalten, der sich auch bei der Hydrierung nicht verändert. Brom in Chloroformlösung soll ihn in einen Farbstoff verwandeln, der die Chloroformlösung des prüfenden Öles oder Fettes grün färbt. Pflanzenölen und Fetten der Landtiere soll diese Reaktion nicht eigen sein. Die Autoren geben hierzu die folgende Vorschrift:

„In ein graduiertes Glas mit Fuß und Glasstöpsel von 30 mm Durchmesser und 25 ccm Inhalt füllt man 5 ccm flüssiges Öl, 10 ccm Chloroform und 1 ccm eiskalte Essigsäure, schüttelt ordentlich durch, fügt 2,5 ccm 10 proz. Bromlösung in Chloroform hinzu und schüttelt nochmals einen Augenblick. Bei Anwesenheit von Fischölen und hydrierten Tranen soll man sofort eine vorübergehende gelbrote Färbung erhalten, welche innerhalb einer Minute bereits hellgrün, alsdann schnell stark grün wird und so länger als eine Stunde verbleibt."

J. Prescher[2]) hat die Reaktion nachgeprüft und auch die sonstigen zur Herkunftsfeststellung gehärteter Fette vorgeschlagenen Untersuchungsverfahren einer eingehenden Untersuchung unterzogen und ist dabei unter anderem zu den folgenden Ergebnissen gekommen:

1. Bei deutlich positivem Eintritt der Tortelli-Jaffeschen Reaktion liegen, wenn zugleich entweder die Kreis-Rothsche Reaktion auf Arachinsäure (Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren über 70°) oder die Cholesterinacetatprobe positiv ausfällt, gehärtete Tranfette vor.

2. Bei gleichzeitig positivem Ausfall der Kreis-Rothschen Reaktion und der Phytosterinacetatprobe kann neben Erdnußöl auch Rüböl vorhanden sein.

3. Beweisend für Sesamöl sind die Reaktionen nach Soltsien und Baudouin. Eine auffallend niedrige Verseifungszahl spricht für Rüböl.

4. Gehärtete Kokos- und Palmkernfette werden ebensowohl durch hohe, über 230 liegende Verseifungszahlen, als auch durch die den Rohfetten eigenen Reichert-Meißlschen und Polenske-Zahlen erkannt.

5. Für den Nachweis gehärteten Ricinusöles ist die Hydroxylzahl, für den von gehärtetem Baumwollsamenöl sind die Reaktionen von Bechi und Hauche come von Bedeutung.

6. Der Bellierschen Reaktion, so wichtig sie auch als Gruppenreagens zur Erkennung pflanzlicher Fette und Öle in tierischen Fetten ist, kann für den Nachweis der behandelten, andersartigen gehärteten Pflanzenöle nur in beschränktem Maße Wert beigelegt werden; ebenso

[1]) Chem.-Ztg. **39**, 14 (1915). — [2]) Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **30**, 357 (1915).

dem Nachweis des bei dem Härtungsprozeß als Katalysator dienenden Nickels, weil nach Prall auch manche frisch gepreßte Öle beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure und Prüfung des verdampften Auszuges mit alkoholischer Dimethylglyoxim-Lösung, nötigenfalls unter Zusatz von Ammoniak, die Rotfärbung geben, ohne daß Nickel vorhanden ist.

Mehle. Backwaren.

Mit dem Nachweis von Kartoffelerzeugnissen (gekochten Kartoffeln, Kartoffelflocken, Kartoffelwalzmehl, Kartoffelstärkemehl) in Mehlmischungen und in Brot haben sich zahlreiche Untersucher beschäftigt. Den Nachweis der Kartoffelerzeugnisse auf mikroskopischem Wege durch Feststellung von Gewebselementen der Kartoffel behandeln Arbeiten von Blunck[1]), Beugen[2]), Lingelsheim[3]) u. a. Abel[4]) hat versucht, den Kartoffelzusatz zum Brot quantitativ zu bestimmen auf Grund des von Farnsteiner[5]) seinerzeit eingeführten Alkalitätswertes der Aschen. Er versteht dabei unter Alkalität einer Asche die Summe des nach normaler Bindung der Basen durch die Mineralsäuren (ausschließlich Kieselsäure) für die Kohlensäure verfügbar bleibenden Restes der Basen. Abel hat nun gefunden, daß zwischen den Getreidemehlen, welche saure Aschen liefern, einerseits und der Kartoffelasche, welche ausgesprochenen basischen Charakter hat, andererseits ein fundamentaler Unterschied besteht, so zwar, daß der Alkalitätswert für Getreidemehle negativ, z. B. für Weizenmehl —8,6, für Roggenmehl —6,6, für Kartoffeln aber positiv, z. B. + 7,9, ist. Nach ihm ist der Abstand des Alkalitätswertes zwischen der Asche der Getreidemehle und der Asche des Kartoffelwalzmehles so groß, daß dieser Unterschied ein Mittel darbietet, um in Gebäcken das Kartoffelwalzmehl neben den Getreidemehlen nachzuweisen. Abel hat weiterhin auf demselben Wege eine andere Frage zu lösen versucht, welche durch die vom Bundesrat erlassenen Vorschriften über das Ausmahlen von Brotgetreide aktuell geworden ist, nämlich die Feststellung des Ausmahlungsgrades der für die Brotbereitung verwendeten Mehle, worüber auch die Asche und ihr Alkalitätswert am sichersten Aufschluß zu geben vermögen.

Während die Mehrzahl der Arbeiten zum Nachweis von Kartoffelerzeugnissen im Brot sich auf die mikroskopische Untersuchung und Feststellung von Gewebselementen der Kartoffel oder der Getreidearten eventuell auch auf die Färbung der Kartoffelstärke erstreckt, haben D. Schenk und D. Burmeister[6]) versucht, auf serologischem Wege

[1]) Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **29**, 246 (1915). — [2]) Ibid., S. 247. — [3]) Ibid., S. 361. — [4]) Ibid. **30**, 129 (1915). — [5]) Ibid. **13**, 305 (1907). — [6]) Ibid. **30**, 325 (1915).

den Nachweis von Kartoffeln und deren Zubereitungen zu führen. Es ist ihnen gelungen, durch Behandlung von Kaninchen mit Lösungen von Alkalialbuminaten der Kartoffel ein Kartoffelalkalialbuminatantiserum zu gewinnen, welches nicht nur mit einem aus frischen Kartoffeln gewonnenen Alkalialbuminat reagiert, sondern auch mit solchen, welches aus Kartoffelflocken, Kartoffelwalzmehl, Kartoffeln enthaltenden Backwaren bereitet worden war. Gegen Alkalialbuminate der Cerealien verhält sich dies Antiserum indifferent, so daß mit demselben Kartoffelzubereitungen in Backwaren nachgewiesen werden können.

Die Bedeutung des vorgeschriebenen Kartoffelzusatzes zum Brot für die Technik der Brotbereitung und die aus diesem Zusatz dem Nahrungsmittelchemiker erwachsenden Aufgaben erörterte Neumann[1]) in der Pharmazeutischen Gesellschaft. Einen zusammenfassenden Bericht über die Untersuchung von Backwaren verdanken wir E. Spaeth[2]). Die Überwachung des Verkehrs mit Müllereierzeugnissen und Backwaren behandelte in ausführlicher und mustergültiger Weise A. Beythien[3]).

Trotz eifrigster jahrzehntelanger Bemühungen ist es seither nicht gelungen, in einwandfreier Weise den spezifischen Bestandteil der Eierteigwaren, die Eisubstanz, auf chemischem Wege quantitativ zu bestimmen, infolgedessen seither eine gewisse Unsicherheit in der Beurteilung der Eierteigwaren besteht. F. Gothe[4]) ist es gelungen, die Untersuchung und Beurteilung der Eierteigwaren mittels spezifischer Sera durchzuführen und mittelst dieses biologischen Verfahrens den Eigehalt von Teigwaren quantitativ zu bestimmen. Dadurch hat die Serologie für die Entwickelung und den Ausbau der Nahrungsmittelchemie eine neue Bedeutung gewonnen, nachdem sie schon bei dem Nachweis von Pferdefleisch von Kartoffelmehl und von Honigfälschungen mit großem Erfolge an Stelle von komplizierten chemischen Untersuchungsverfahren getreten ist.

Zucker. Honig.

B. Lehmann schließt aus vergleichenden Untersuchungen, daß süße Aprikosenkerne zur Herstellung von Marzipanmasse ebensogut wie süße Mandelkerne verwandt werden können, daß bittere Mandeln und bittere Aprikosenkerne vor der Verwendung zur Herstellung von Marzipan erst entbittert werden müssen. Es wird von ihm empfohlen, für Marzipanmasse einen Höchstgehalt an Benzaldehyd von 40 mg in 100 g Masse, entsprechend 10 mg Blausäure, festzusetzen. Unter

---

[1]) V. pharm. Ges. **25**, 131 (1915). — [2]) Pharm. Zentralh. **56**, 363 (1915). — [3]) Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **30**, 399 (1915). — [4]) Ibid., S. 389.

Marzipanmasse wird übrigens ein Gemenge von feucht geriebenen Mandeln mit Zucker verstanden, weshalb Ersatzstoffe für Mandeln nur unter entsprechender Deklarierung Verwendung finden dürfen.

Nach von O. Lüning[1]) ausgeführten Untersuchungen muß als erwiesen angenommen werden, daß bei der handelsmäßigen Reinigung und Mischung größerer Posten einwandfreier Honige, besonders wenn der Säuregehalt hoch ist, Gemische entstehen können, welche einerseits zum mindesten verdächtige Fiehesche Reaktion geben, bei denen aber auch die Prüfung auf diastatische Fermente positiv ausfällt. Darauf ist, wenn dadurch auch der Wert der Fieheschen Reaktion sehr vermindert wird, bei Beurteilung der Honige Rücksicht zu nehmen.

Kakao und Schokolade.

Ein neues Zentrifugalverfahren zur Fettbestimmung in Kakao und in Kakaoprodukten beschreibt W. D. Kooper[2]). Lange[3]) bestimmt das Fett in Kakaowaren dadurch, daß er diese auf ein Asbestfilter, welches sich auf einer Wittschen Saugplatte befindet, bringt und unter ganz gelindem Saugen mit Äther auszieht. Das Ausziehen ist mit nur 150 ccm Äther in spätestens $^3/_4$ Stunden beendet. Zum Nachweis von Kakaoschalen in Kakao und Kakaopräparaten empfiehlt Heller[4]) als sicherstes Mittel das Mikroskop und R. Waricky und C. Wimmer empfehlen die Verwendung des Fluoreszenzmikroskops, wodurch es möglich ist, Beimengungen von 1 Proz. Schalen zum Kakao mit größter Sicherheit und Leichtigkeit zu erkennen, und zwar kann hierbei die Untersuchung auch von mikroskopisch gar nicht Geübten durchgeführt werden, weil es ja nur auf die Unterscheidung von Farben ankommt.

Konservierungsmittel.

Über die Erkennung und Bestimmung der Benzoesäure in animalischen Nahrungsmitteln machen K. Baumann und J. Großfeld[5]) an der Hand der vorhandenen Literatur ausführliche Mitteilungen und geben ein Verfahren zur Abscheidung dieser Säure aus tierischen Nahrungsmitteln an, welches gestattet, dieselbe nahezu quantitativ zu eliminieren.

Auch Beythien[6]) verbreitet sich sehr ausführlich über die Benzoesäure als Konservierungsmittel und vertritt die Meinung, daß nach der

---

[1]) Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **29**, 117 (1915). — [2]) Ibid., S. 453. — [3]) Arb. a. d. K. Gesundheitsamt **59**, 149 (1915). — [4]) Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **30**, 25 (1915). — [5]) Ibid. **29**, 397 (1915). — [6]) Pharm. Zentralhalle **56**, 211 (1915).

gegenwärtigen Rechtslage bei geringen, deutlich gekennzeichneten Zusätzen von Benzoesäure eine Beanstandung nicht erfolgen könne, abgesehen von den Vorschriften des Weingesetzes und des Brausteuergesetzes, welche beide die Verwendung von Konservierungsmitteln ausschließen. O. Lüning[1]) fand in Marmeladen neben Benzoesäure m-Kresotinsäure. Dieselbe wurde anfangs für Salicylsäure gehalten, da sie die gleichen Reaktionen wie diese gibt. Er erörtert weiter an der Hand der vorhandenen Literatur, daß die Frage nach einer eventuellen Gesundheitsschädlichkeit der m-Kresotinsäure auf Grund dessen, was bisher bekannt ist, nicht zu beantworten sei.

Spirituosen.

Vivario[2]) empfiehlt den Nachweis von Methylalkohol im Branntwein durch Behandeln desselben, eventuell seines alkoholischen Destillats mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge, wobei sich Cyankalium bildet, welches als Berliner Blau nachgewiesen wird. Reif gibt ein Verfahren an, welches auf der Fähigkeit des Jodmethyls beruht, mit Schwefelmethyl bereits in der Kälte zu Trimethylsulfinjodid zusammenzutreten, während die entsprechende Äthylverbindung bei Zimmertemperatur nicht entsteht.

Wein.

Die Bindungsformen des Schwefels im Wein und ihre Bestimmung erörtern W. J. Baragiola und O. Schuppe[3]), den Nachweis von Zitronensäure im Wein als acetondikarbonsaures Quecksilber Baier und Neumann[4]). Über Weine mit schwach alkalischen Aschen als Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung der Asche reiner und verfälschter Weine berichten W. J. Baragiola und Ch. Godd[5]). Diese Forscher[6]) besprachen auch die Bestimmung des Ammoniums im Wein und wiesen auf die Bedeutung hin, welche der Bestimmung des Ammoniums im Wein, z. B. für die Bilanzierung der Säuren und Basen, und für gärungsphysiologische Zwecke zukommt.

---

[1]) Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **30**, 465 (1915). — [2]) Arb. a. d. K. Gesundheitsamt **50**, 50 (1915). — [3]) Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **29**, 192 (1915). — [4]) Ibid., S. 410 (1915). — [5]) Ibid. **30**, 67 (1915). — [6]) Ibid., S. 169 (1915).

Agrikulturchemie.

Von

A. Morgen und **C. Beger.**

Biographisches. Gleich zu Beginn wird uns leider die traurige Pflicht, eines Todesfalles zu gedenken, der neben der Wissenschaft uns selbst auf das persönlichste und tiefste getroffen hat.

Am 8. Oktober 1915 ist bei einem Sturmangriff im Westen der Agrikulturchemiker und Abteilungsvorsteher der Kgl. Württemb. Landw. Versuchsstation Hohenheim, Dr. Rudolf Neumann, gefallen.

Seltene Energie, eiserner Fleiß und eine besondere Begabung für sein Fach kennzeichneten den erst 36jährigen.

Neumann war mehrere Jahre Assistent bei Geheimrat Kellner in Möckern und nahm an dessen grundlegenden Arbeiten teil. Die Agrikulturchemie verdankt ihm manche wertvolle Anregung, hauptsächlich auf dem Gebiete der Tier- und Pflanzenernährung. Er gehörte mit zu dem jungen, tatkräftigen Nachwuchs, auf den man noch besondere Erwartungen zu setzen berechtigt war.

Ein Nachruf aus der Feder des einen von uns, wird demnächst in den „Landwirtschaftlichen Versuchsstationen" erscheinen.

Es war in diesem Jahre nicht angebracht, den Jahresbericht in derselben Weise zu geben, wie bisher. Der große Krieg hat auch den Arbeiten über Tier- und Pflanzenernährung seinen besonderen Stempel aufgedrückt. Es hängt dies damit zusammen, daß viele Forscher durch den Militärdienst anderweitig in Anspruch genommen sind und Kräfte fehlen. Außerdem ist man selbstverständlich darauf bedacht, mehr wie sonst die Wissenschaft der Praxis anzupassen, um Fragen zu lösen, die gegenwärtig vom Gesichtspunkt der Selbsterhaltung aus brennend sind. Es wurden deshalb viel aktuelle Fragen behandelt, von denen man nicht weiß, ob sie über den Krieg hinaus von Interesse sein werden. Die reine Wissenschaft ist dadurch etwas in den Hinter-

grund gerückt. Immerhin schien es angebracht, auch diesen Abschnitt der interessanten Zeit hier festzulegen. Wir haben uns daher entschlossen, manche kleinere Abhandlung oder auch nur flüchtige Anregung in den Kreis der Betrachtung zu ziehen, um das Charakterbild der Zeit richtig zu malen.

Wir haben unsere bisherige Einteilung aus Zweckmäßigkeitsgründen etwas anders gegliedert und mehr im Hinblick auf den vorhandenen Stoff gruppiert, auch zeitgemäße Hinweise, die erst während des Druckes dieser Abhandlung herauskamen, wurden berücksichtigt, um sie nicht veralten zu lassen.

So sei gleich an dieser Stelle wahllos auf einige uns gerade zugänglich gewordene Aufsätze des verflossenen Jahres hingewiesen [von Mach [1]), Kling [2]), Fingerling [3]), Pfeiffer [4]), Schneidewind [5]), Wagner [6]), Ehrenberg [7]), Filter [8]), Popp [9]), Morgen [10]), Beger [11]) u. v. a.], die sämtlich auch als Zeitdokumente interessant und von Wert sind und später einmal einen Begriff davon geben mögen, wie man unter dem Druck der Verhältnisse bemüht war, überall Rat zu schaffen.

Literarisches. W. Schneidewind hat durch sein bei Paul Parey, Berlin, erschienenes Buch, „Die Ernährung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen“, eine lang empfundene Lücke gefüllt. Alles was bisher vorlag, war entweder zu umfangreich, oder gab kein vollständiges und zusammenhängendes Bild. Mit dem Schneidewindschen Buch liegt endlich auf Grund der neuesten Ergebnisse der Forschung ein brauchbares Werk auch für dieses Gebiet vor. Schon seine äußere Aufmachung erinnert an das Werk Kellners über die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere, mit dem es ein abgeschlossenes Ganzes über Agrikulturchemie zu bilden berufen ist. Der erste Teil des Buches gibt auf 139 Seiten eine Übersicht über die Vorgänge bei der Ernährung der Pflanze, wobei auch die chemische Zusammensetzung und die wichtigsten Bestandteile des Pflanzenkörpers charakterisiert sind. 74 Seiten des zweiten Teils sind dem Boden gewidmet, und der letzte und dritte Teil bildet auf 264 Seiten die eigentliche Düngelehre. Besonders im dritten Teil konnte sich der Verfasser auf eigene wissenschaftliche Untersuchungen an der Versuchsstation Halle und in der Versuchswirtschaft Lauchstädt stützen. Dadurch erhält das Buch auch seinen praktischen Wert; es sprechen

[1]) Bad. Landw. Wochenblatt. — [2]) Landw. Blätter, Speyer. — [3]) Sächs. Landw. Zeitschr.; D. L. Presse. — [4]) Schles. Ztg.; Fühlings Landw. Ztg.; D. L. Presse u. a. — [5]) Ibid. — [6]) D. L. Presse; Mitteil. d. D. L.-G. — [7]) Hann. Land- u. Forstw. Ztg. — [8]) Ill. Landw. Ztg. — [9]) Oldenb. Landwirtschaftsblatt; Flugschr. z. Volksernähr.; Mitt. d. D. L.-G. — [10]) Württ. Wochenbl. f. Landw. D. L. Presse. — [11]) Ibid.

daraus Erfahrungen, die der Verfasser selbst, hauptsächlich in der Provinz Sachsen, zu sammeln Gelegenheit hatte.

Im Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Leipzig, erschienen, reiht sich ein Buch: Die Bodenkolloide (die Kolloide in Land- und Forstwirtschaft, 1. Teil) von Paul Ehrenberg ebenbürtig an. Auch damit ist einem fühlbaren Mangel erfreulicherweise ein glückliches Ende bereitet. Es war nicht leicht, dieses noch ziemlich in der Luft hängende Gebiet in eine gewisse Einheit zu fassen; die Literaturnachweise sind außerordentlich zahlreich und ermöglichen jedem, sich selbst über diese Materie rasch ein Urteil zu bilden. Ein kritisches Zusammenfassen einzelner Abschnitte in die hauptsächlichsten Schlußfolgerungen, wie dies Pfeiffer[1]) wünscht, war wohl zurzeit noch nicht möglich und muß späteren Auflagen, und wenn dieses Gebiet erst einmal noch weiter bearbeitet sein wird, vorbehalten bleiben. In allgemeinverständlicher Darstellungsweise wird der Leser jedenfalls mit den in Betracht kommenden wissenschaftlichen Grundbegriffen der Kolloidchemie bekannt gemacht. Der weitaus größte Teil des Buches betrifft die Wirkung der Bodenkolloide, wobei der Verfasser den Einfluß der Naturkräfte dem der Kulturkräfte gegenüberstellt.

Ein Buch von W. Kleeberger: „Grundzüge der Pflanzenernährungslehre und Düngerlehre[2]) gehört gleichfalls in diese Reihe. Das Werk ist noch nicht vollständig, es liegt nur der erste Teil vor und vom zweiten Teil ein Band. Der erste Teil umfaßt die Bodenlehre, der zweite die Gesetzmäßigkeiten bei der Pflanzenernährung. Ein zweiter Band des zweiten Teils soll dann später die Düngerlehre bringen. Das Buch zeichnet sich durch großen Fleiß im Zusammentragen des Riesenstoffs und der Literaturnachweise aus und kann — wieder in anderem Sinne — neben dem Schneidewindschen besonders dem Forscher als Nachschlagewerk empfohlen werden.

Weiter soll auch an dieser Stelle eine Broschüre über Kalkstickstoff[3]) von Eduard Linter und Adolf Münsinger nicht vergessen sein. Das kleine Werk — eine Doppelarbeit — ist preisgekrönt. Der preußische Landwirtschaftsminister hatte folgende Aufgabe gestellt: „Welche Wirkung hat der Kalkstickstoff als Düngemittel bei Anwendung zu verschiedenen Jahreszeiten, auf den verschiedenen Bodenarten und bei den verschiedenen Früchten“. Beide Arbeiten lösen, jede in ihrer Art, in ausgezeichneter Weise die gestellte Aufgabe.

Eine Broschüre Ehrenbergs: Wie muß sich das Stickstoffmonopol gestalten[4]), sei erwähnt. Sie orientiert über den Verbrauch

[1]) D. Landw. Presse 32, 505. — [2]) Verl. von M. & H. Schaper, Hannover. — [3]) Paul Parey, Berlin. — [4]) Ibid.

und die Gewinnung dieses so wichtigen Tier- und Pflanzennährstoffs und über Habers unsterbliches Verdienst dabei, wodurch das Stickstofflager im Reich der Luft mit genialem Handstreich genommen wurde. Erst eine spätere Zeit wird ganz würdigen können, was für ein Geschenk uns in der Bedrängnis dieses Krieges durch diese Entdeckung geworden ist.

Die Wirkung von Stallmist und Handelsdünger nach Ergebnissen von 4—14jährigen Versuchen von Paul Wagner liegt als Heft Nr. 279 der Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft vor. Es wird der Nachweis erbracht, daß die übliche Art der Gewinnberechnung aus den Wirkungsergebnissen der Handelsdünger erhebliche Fehler einschließen kann, und daß der Düngerwert des Stallmistes in anderer Weise berechnet werden muß, als man ihn sonst aus Versuchsergebnissen abzuleiten gewohnt ist.

Weder eine einzige Kulturpflanze noch ein einzelnes Jahr darf für den Versuch gewählt werden und maßgebend sein, es ist eine Fruchtfolge notwendig.

Diese Gesichtspunkte sind bei den Versuchen im weitgehendsten Maße berücksichtigt und möglichst verschiedenartigen Boden-, Klima-, Witterungs- und Wirtschaftsverhältnissen ist dabei Rechnung getragen, so daß der Broschüre sowohl für die landwirtschaftliche Praxis als auch im allgemeinen ein hoher Wert zuerkannt werden muß.

Während wir mit der Niederschrift dieses Berichtes beschäftigt sind, trifft als verspätete Weihnachtsgabe Kellners Buch: Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere, Verlag von Paul Parey, Berlin, in 7. Auflage ein.

Die berufene Hand Fingerlings hat das Werk überarbeitet, einzelne Kapitel vertieft und auf den zeitgemäßen Stand der Wissenschaft gebracht. Es erübrigt sich noch ein Wort des Lobes über dies Buch zu sagen. Es ist das A und O für den Mann von Fach geworden, und sein Erfolg (sieben Auflagen in zehn Jahren!) bringt Liebigs epochemachendes Werk in Erinnerung.

Pflanzenernährung usw.

Mit den Umwandlungsprodukten des Kalkstickstoffs [1]), der im verflossenen Jahre bei der allgemeinen Knappheit stickstoffhaltiger Düngemittel der Retter in der Not gewesen ist, hat Kappen auf Veranlassung von Immendorff neuerdings Düngungsversuche angestellt. Man ging dabei von dem Gedanken aus, das wertvolle Düngemittel in

[1]) Landw. Versuchsstat. **86**, 115.

eine Form zu bringen, die weniger stäubt. Bisher begegnete man diesem Übelstand, indem man den Kalkstickstoff mit fettartigen Kohlenwasserstoffen zusammenbrachte und ihm dadurch diese Eigenschaft nahm. Leider ist die Wirksamkeit nicht dauernd, da die petrolartigflüchtigen Verbindungen mit der Zeit verdunsten. Kappen hat aus Kalkstickstoff hergestellten Harnstoff, salpetersauren Harnstoff und salpetersaures Guanidin geprüft und diese drei, wenn man so sagen darf, umgearbeiteten Kalkstickstoffe mit Chilisalpeter und Ammonsulfat verglichen. Dabei hat das salpetersaure Guanidin am schlechtesten abgeschnitten, so daß seine praktische Verwendungsmöglichkeit überhaupt fast ausscheidet, wenigstens für die erste Ernte; bei der zweiten Ernte hat sich allerdings eine ausgesprochene Nachwirkung gezeigt. Die geprüften Stickstoffdünger dürften sich nach ihrer Wirksamkeit in der ersten Ernte in folgender Reihe bringen lassen: 1. Chilisalpeter, 2. Harnstoff, 3. Ammonsulfat, 4. salpetersaurer Harnstoff, 5. salpetersaures Guanidin.

Die Reihenfolge gilt auch für die Stickstofferntе; nur tritt hier für den Unterschied zwischen Chilisalpeter und Harnstoff ein beinahe vollständiger Ausgleich ein.

Bei allen aus Kalkstickstoff hergestellten Produkten liegt die Gefahr nahe, daß aus Cyanamid Dicyandiamid entsteht, was unter Wasseraufnahme leicht in das, für die Ernährung der Pflanze ganz ungeeignete Dicyandiamidin übergeht.

Einen Beitrag zur Kenntnis des Schwefelkreislaufes geben H. Kappen und Quensell in einer Arbeit über die Umwandlung von Schwefel und der Schwefelverbindungen im Ackerboden[1]).

Verfasser kommen zu dem Schluß, daß in der Hauptsache bei der Umwandlung aus der anorganischen Bindung bis zum ersten Aufbau organischer Schwefelverbindungen im Pflanzenkörper Kräfte rein chemischer Art am Werke sind. Die Möglichkeit einer Mitwirkung von Mikroorganismen ist zwar nicht ausgeschlossen, doch müssen dies neue Versuche mit entsprechend abgeändertem Sterilisationsverfahren erst noch erweisen. Die Zersetzungen im Boden gehen schneller vor sich wie außerhalb desselben; sie verlaufen so rasch, daß Schädigungen bei der Keimung und Erkrankungen der jungen Pflanzen nicht zu befürchten sind.

Der Einfluß einer Röntgenbestrahlung der Samen von Vicia Faba auf die Entwickelung der Pflanzen[2]) hat nach Th. Pfeiffer und W. Simmermacher nur leise Andeutungen einer günstigen Wirkung ergeben.

---

1) Landw. Versuchsstat. 86, 1. — 2) Ibid., S. 35.

Einen Beitrag zur Wirkung von Reizstoffen[1]) gibt E. Schulze, Breslau. Mangandüngung auf Zuckerrüben, die in großen Zinkgefäßen gezüchtet wurden, hat durchweg zur Vermehrung der Wurzelerträge geführt. Besonders Manganphosphat und Mangansulfat mit Aluminiumsulfat wirkten günstig, am besten kleine Gaben Mangannitrat. Die Wirkung des Radioaktins BDR wurde an Hafer, Senf und Erbsen studiert; anscheinend wurde der Fruchtansatz gefördert und zwar lediglich durch reine Reizwirkung ohne stärkere Inanspruchnahme der Nährstoffvorräte des Bodens. Auch die Wirkungen des Mangans konnten nur als Reizwirkung erklärt werden.

Kruziferen und Gramineen hinsichtlich der Ausnützung des Stickstoffs im Ackerboden[2]) von Th. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern. Die Studie wendet sich gegen einen befremdenden Vorschlag Hiltners, den dieser in einem Vortrag gemacht hat: durch Einsäen von Ackersenf in das Getreide und darauffolgende Vernichtung des Senfs durch Kupfervitriol eine Gründüngung herbeizuführen. Die Einsaat von Senf unter Hafer, selbst bei frühzeitiger Vernichtung des Unkrautes, ergab eine erhebliche Schädigung der Getreideproduktion infolge des Stickstoffverbrauchs durch den Senf.

Untersuchungen über Kalkempfindlichkeit der Lupine und ihre Bekämpfung[3]). (Auszug aus der gleichnamigen Dissertation, Göttingen 1914) liegen von Bedo Creydt vor. Die Lupine nimmt unter den Leguminosen eine Sonderstellung ein, indem sie sehr von dem Kalkgehalt des Bodens beeinflußt wird. Sie gedeiht nämlich im Gegensatz zu anderen Leguminosen am besten auf kalkarmem Boden. Die Frage, worauf diese starke Abneigung gegen den Kalk zurückzuführen ist, war bisher noch nicht genügend aufgeklärt.

Nach den eingehenden Untersuchungen des Verfassers besteht diese Eigenschaft der Lupine in einer spezifischen Abneigung dieser Pflanze gegen den Kalk, nicht in einer allgemeinen Alkaliempfindlichkeit. Alkalische Düngungen beeinflussen sogar diese Pflanze eher günstig im Gegensatz zu den sauren, die in hohem Maße schädigend wirken. Grund der Abneigung ist zweifellos in einem starken Lösungs- und Aufnahmevermögen der Pflanze gegenüber dem Kalk zu suchen. Ist die Lupine in die Lage versetzt, diese Anlage zu befriedigen, dann findet eine so starke Kalkaufnahme statt, daß dadurch die Aufnahme der übrigen Nährstoffe eingeschränkt wird. Kohlensaures Kalium und Chlorkalium sind in der Lage gewesen, diese einseitige Kalkaufnahmefähigkeit einzuschränken und die Schädigungen zu mildern. Übrigens wird nicht nur die Pflanze an sich durch den Kalk ungünstig beein-

[1]) Landw. Versuchsstat. **87**, 1. — [2]) Fühlings Landw. Ztg. **64**, 521. — [3]) Journ. Landwirtschaft **63**, 125.

flußt, auch die Knöllchenerreger haben darunter zu leiden, wodurch eine weitere Schädigung indirekt hervorgerufen wird. Die interessanten Beobachtungen müssen noch durch weitere Versuche ergänzt werden, ehe man sie als abgeschlossen betrachten kann. Auch von Pfeiffer[1]) und Blanck liegen Versuche in dieser Richtung zum Teil schon vor, zum Teil sind sie noch im Gange.

Die Untersuchungsmethoden für den Gehalt an Säure und alkalisch reagierenden Stoffen in Mineralböden[2]) haben A. Stutzer und W. Haupt quantitativ ausgebaut. Der Gehalt eines Mineralbodens an freier Säure ist von großem Einfluß auf die Entwickelung der Pflanze, die Entwickelung der Bodenbakterien und auf die im Boden stattfindenden chemischen Umsetzungen. Dies wurde bisher nicht genügend beachtet, weil keine ausgearbeiteten Methoden vorlagen. Die Verfasser haben auf Grund der qualitativen Prüfung von Baumann und Gully eine quantitative Bestimmungsmethode für den Säuregehalt von Mineralböden ausgearbeitet. Sie beruht darauf, daß durch die Säuren des Bodens aus Jodkalium bei Gegenwart von Kaliumnitrit oder von Kaliumjodat Jod frei gemacht wird. Stutzer bemerkt, daß man aus der Anwesenheit von geringen Mengen Karbonat nicht auf die Abwesenheit von Säuren zu schließen berechtigt sei.

Weiter prüften dieselben Verfasser Mineralböden auf in Wasser lösliche alkalisch reagierende Stoffe. Auch zur Ermittelung dieser wurde im Anschluß an die Säureuntersuchung eine Methode ausgearbeitet.

Dieses Jahr haben Th. Pfeiffer und W. Simmermacher wieder einen Beitrag zur Wirkung des Schwefels auf die Pflanzenproduktion[3]) gegeben. Es wurde besonders dessen Nachwirkung an Versuchen aus dem Jahre 1913 geprüft und (im Gegensatz zu französischen Versuchen, die die Verfasser einer Kritik unterziehen) Erfolge dieser Art als sehr bestreitbar gekennzeichnet.

Weiter haben dann die Verfasser in Gemeinschaft mit W. Rathmann die Löslichkeit verschiedener Phosphate[4]) studiert, wobei Di- und Tricalciumphosphat und Angaurphosphat zur Verwendung kamen; es wurde festgestellt, daß die Düngemittelanalyse unter Benutzung von kohlensäuregesättigtem Wasser nicht immer mit den Ergebnissen des Vegetationsversuchs in Einklang zu bringen ist, da z. B. der Buchweizen ein größeres Lösungsvermögen als der Hafer für schwer zugängliche Phosphorsäureverbindungen besitzt, was nur mit dem Gehalt des Wurzelsaftes dieser Pflanzen an organischen Säuren in Zusammenhang gebracht, erklärt werden kann.

---

[1]) Breslauer Mitteil. 7, Heft 2. — [2]) Journ. Landwirtschaft 63, 33. — [3]) Fühlings Landw. Ztg. 64, 243. — [4]) Landw. Versuchsstat. 87, 191.

Gerlach hat den Einfluß organischer Substanzen auf die Umsetzung und Wirkung stickstoffhaltiger Verbindungen im Boden [1]) durch Vegetationsversuche geprüft und gefunden, daß das von anderer Seite empfohlene Verfahren, durch Zugabe von Stroh oder anderen organischen Substanzen die Fruchtbarkeit des Bodens zu erhöhen, kaum Aussicht auf Gelingen hat.

Gewisse Unstimmigkeiten bei der Bestimmung des Kalis in Kalisalzen nach der Überchlorsäuremethode [2]) haben G. Hager und J. Kern veranlaßt, der Sache auf den Grund zu gehen. Die Versuche sollten hauptsächlich aufklären, warum bei Anwendung der Überchlorsäuremethode so oft zu niedrige Werte gefunden werden. Dabei hat sich ergeben, daß die Löslichkeit des Kaliumperchlorats in überchlorsäurehaltigem Alkohol bei abnehmender Stärke desselben erheblich zunimmt. Erhöhung des Überchlorsäuregehalts drückt sie herab, ebenso wirken Nebensalze. Es ist darauf zu achten, daß nur Alkohol von mindestens 96 Vol.-Proz. verwendet wird. Zu der Herstellung des überchlorsäurehaltigen Alkohols sollte man richtigerweise nur alkoholische Überchlorsäure verwenden. Auch erhebliche Mengen Schwefelsäure drücken das Analysenresultat herab, weil ausfallendes Baryumsulfat Kalisalze mitreißt.

Eine Bestimmung der Phosphorsäure in vegetabilischen Stoffen, namentlich in Ernteprodukten und in Phosphaten [3]), haben A. Stutzer und W. Haupt ausprobiert. Früher wurde diese Bestimmung mit der Aschenanalyse verbunden. Da die organischen Phosphorverbindungen jedoch nicht restlos in (Ortho-)Phosphorsäure übergehen, so muß die Veraschung bei Gegenwart von Alkalien oder durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen werden, erst dann kann die Bestimmung nach Lorenz erfolgen.

Aus dem Schatz seiner Erfahrung als langjähriger Assistent von Professor Pfeiffer gibt E. Blank Anhaltspunkte über den exakten Vegetationsversuch in seiner praktischen Ausführung [4]), die jedem, der sich auf diesem Gebiet zu betätigen wünscht oder schon betätigt, empfohlen seien.

Versuche über die Wirkung der Phosphorsäure in verschiedenen Thomasmehlen [5]) von Tacke, Gerlach, Schneidewind, Haselhoff und Eberhart rechtfertigen die vorläufige Schlußfolgerung, daß zurzeit kein Grund vorliegt, von der erprobten Methode, die Thomasmehle nach zitronensäurelöslicher Phosphorsäure zu bewerten, abzugehen.

---

[1]) Mitt. d. Kaiser-Wilh.-Inst. f. Landw. Bromberg **6**, 309. — [2]) Landw. Versuchsstat. **87**, 365. — [3]) Journ. Landwirtschaft **63**, 46. — [4]) Fühlings Landw. Ztg. **64**, 102. — [5]) Landw. Versuchsstat. **87**, 89.

Mancherlei Übelstände bei Festsetzung der Höchstpreise sowohl bei den Düngemitteln wie bei den Futtermitteln sind so in die Augen springend gewesen, daß sie die Kritik herausfordern mußten. Wir verweisen hierbei auf einen lesenswerten Aufsatz von A. Kadel, Darmstadt[1]. Auch C. Beger[2] hat sich hierüber geäußert.

Tierernährung usw.

Besonders die Tierernährung hat im abgelaufenen Jahre manche Schwierigkeiten bereitet und Wissenschaft und Praxis lebhaft in Bewegung gesetzt.

In einem Vortrag von Geheimrat Zuntz, Berlin, im Klub der Landwirte vom 11. Januar 1916 ist in mustergültig knapper Form das Wesentlichste enthalten, was in dieser Richtung zu sagen ist. Zuntz vertritt den allerdings vielfach bestrittenen[3] Standpunkt, daß es notwendig war, den Viehstand einzuschränken; nichts sei verkehrter als einen großen Viehstand knapp zu ernähren, da dadurch die gesamten Futtermittel für die Erhaltung der Tiere derart aufgebraucht würden, daß kaum 1 Pfund Fleisch oder 1 Liter Milch für den menschlichen Genuß dabei herauskomme.

Nach Mitteilungen des Verfassers fehlt uns $^1/_9$ der für den direkten Gebrauch nötigen Futtermittel. Daraus gehe hervor, daß wir entweder den Viehstand entsprechend zu verringern haben, oder Ersatz für die notwendigen Nährstoffe schaffen müssen.

In Betreff der Ersatzfuttermittelindustrie ist der Stand der Dinge folgender: Man versucht, entweder kohlenhydratreiches Futter zu schaffen, oder im wesentlichen Eiweißstoffe bzw. eiweißähnliche Stoffe. Als Ausgangsmaterial wurde vor allen Dingen das Stroh genommen, das immer noch in verhältnismäßig genügender Menge zur Verfügung steht, und das man durch die verschiedenartigsten Zubereitungen wertvoller zu gestalten bestrebt ist. In erster Linie hat man versucht, dies mechanisch zu erreichen. Ein Vorschlag von Friedental[4], durch feine Mahlung große Mengen der Verdauung zugänglich zu machen, muß nach Versuchen von Kerp, Schröder und Pfyl u. a.[5] — siehe auch die Ausführungen von Morgen[6] ferner von Fingerling[7] — als gescheitert betrachtet werden, die Anregung hat sogar ziemliches Unheil gestiftet, der Verfälschung Tür und Tor geöffnet und eine Menge Geld unnötigerweise dabei zum Fenster hinauszuwerfen, veranlaßt. Friedental glaubte, einem Futter, dessen Nährstoffgehalt an und für sich gering

[1] D. Landw. Presse Nr. 5 u. 6, 1916. — [2] Württ. Wochenbl. Nr. 5, 1916. — [3] Siehe z. B. Kindler in Mitt. d. D. L.-G. Nr. 4, 1916. — [4] Reichenbachs Verlag, Leipzig 1915. — [5] Arb. a. d. K. Gesundheitsamt **50**, 232—262. — [6] Württ. Wochenbl. f. Landw. **13**, 1915. — [7] D. Landw. Presse **42**, 24, 209.

ist, auf mechanischem Wege mehr Nährwert geben zu können, was natürlich unmöglich ist, denn wo nichts ist, kann auch nichts herausgeholt werden.

Die einzige Hoffnung war, durch weitere Mahlung der Zellulose diese verdaulicher zu machen. Aber schon Kellner hat gezeigt, von welcher Grenze ab dies nicht weiter möglich ist. Kellner hat bewiesen, daß das Stroh, zu Spreu vermahlen, schon seine höchste Verwertbarkeit für den Wiederkäuer erreicht hat. Aussichtsreicher sind Versuche gewesen, die dahin zielten, durch chemische Mittel die Zellulose des Strohes aufnahmefähiger zu machen. So hat Lehmann [1]) in Göttingen durch Kochen mit Ätzlaugen unter Druck eine Erschließung des Strohes seinerzeit schon erzielt. Weiter hat sich bewährt ein Kochen des Strohes mit Lauge, wodurch der sogenannte Strohstoff oder Zellstoff gewonnen wird; die Lauge wird weggewaschen und die reine Zellulose bleibt und ist dann bis zu über 90 Proz. verdaulich. Sie wird ebenso hoch verwertet, wie die reine Stärke; Oexmann [2]) hat solchen Strohstoff mit Kartoffeln und Melasse gemischt und ein sehr brauchbares Futter erhalten.

In ähnlicher Weise hat man versucht, auch das Holz zu bearbeiten, wobei man allerdings weniger erfolgreich war. Zuntz selbst gelang es, mit dem Windesheim-Doorn-Kaatschen-Verfahren 30—50 Proz. des Holzes in zuckerartige, lösliche Substanzen zu verwandeln, leider hat jedoch das Produkt störende Nebenwirkungen auf die Nieren, die vorläufig nicht zu beseitigen sind.

Weitere Versuche, die Erschließung von Holz und Stroh durch Salzsäuredämpfe herbeizuführen, seien erwähnt.

Haberland [3]) hat gemeinsam mit Zuntz von einer guten Verdaulichkeit von Birkenholz berichtet, das nach der Methode der Papierfabrikation geschliffen wurde. Leider ist das Verfahren zu teuer.

Ersatzfutterstoffe, bei denen es sich hauptsächlich um Erschließung neuer Eiweißquellen handelt, haben wir in der Züchtung von Hefe in der Hand, wovon noch besonders zu sprechen sein wird, ferner in den Abfällen der Lederindustrie [4]) und den organischen Bestandteilen der Knochen. Bei den Lederabfällen und den Knochen muß man sich jedoch vor Augen halten, daß es sich nicht um Eiweiß, sondern um einen dem Eiweiß nahestehenden Stoff, den Leim, handelt, der befähigt ist, dieses höchstens bis zu $^1/_4$ in der Nahrung zu ersetzen; Morgen hat sich hierzu geäußert [5]). Weiter sucht man den Ersatz des Eiweißes

[1]) D. Landw. Presse 1904, Nr. 24, S. 208. — [2]) Biochem. Zeitschr. 73, 161. — [3]) D. Landw. Presse 1915, Nr. 27; K. Pr. Akad. d. W. XLI, 686. — [4]) Ibid., Nr. 67, 1915; Ellenberger u. Grimmer, Berl. Tierärztl. Wochenschr. Nr. 32, 1915. — [5]) Württ. Wochenbl. f. Landw. Nr. 43, 1915.

zu ermöglichen durch Verfütterung von Hornsubstanzen oder Ammonsalzen. Ein großer Teil des Eiweißes der Nahrung wird ja in den Vormägen der Tiere von den Bakterien zersetzt und verbraucht, und die Bakterien gedeihen ebensogut, vielleicht noch besser durch Zuführung von Ammonsalzen wie durch Zuführung von Eiweiß.

Auf diese Weise ist es gelungen, nach den bekannten Versuchen von Kellner, Morgen u. a. etwa $^1/_3$ des Stickstoffs des Eiweißes durch Ammonacetat zu ersetzen, ohne daß dadurch z. B. bei Milchtieren die Milchproduktion sehr wesentlich gelitten hätte.

Morgen [1]) hat jedoch Bedenken, trotz wohl geglückter Versuche mit 24 Milchschafen und Ziegen, dieses Futter ohne absolute Notwendigkeit schon jetzt der allgemeinen Praxis zu empfehlen, da der Vorteil gering ist, und noch nicht genügend lange Beobachtungen vorliegen, die erweisen, daß eine derartige, doch immerhin nicht ganz natürliche Fütterung auf die Dauer keinen Schaden stiftet. Ammonacetat war früher wegen seiner schweißtreibenden Eigenschaften vielfach in der Medizin beliebt, und so kann man nicht wissen, ob es bei ständiger Anwendung und in größerer Menge nicht gesundheitliche Wirkungen im Gefolge hat.

Sehr viel von sich reden machte in jüngster Zeit das im Delbrückschen Institut ausgearbeitete Verfahren zur Gewinnung eiweißreicher Hefe aus passend mit Mineralstoffen angesetzten Zuckerlösungen. Dabei werden gewisse Nährstoffe in Form von Zucker geopfert, um Protein in Form eiweißreicher Nährhefe zu gewinnen. Nach Berechnung des Verbandes deutscher Preßhefefabrikanten sollen aus 100 kg Rohzucker oder 200 kg Melasse mit 4 kg organischem Stickstoff, Phosphat usw. 270 kg abgepreßte Hefe mit mindestens $12^1/_2$ Proz. Eiweiß, also 34 kg Eiweiß entstehen. Nach Zuntz [2]) werden hierdurch für 19,2 kg verdauliches Eiweiß gegen 51,8 kg Stärkewert geopfert. Dagegen sind natürlich schwere Bedenken geäußert worden und eine Veröffentlichung in der landwirtschaftlichen Presse von den bedeutendsten Vertretern des Faches, an ihrer Spitze Pfeiffer und Lemmermann [3]), unterzeichnet, hat dagegen Stellung genommen, um so mehr, als Zuntz [4]) nachweist, daß eine so große Eiweißnot nicht vorliegt, um ihr mit allen Mitteln steuern zu müssen, koste es was es wolle.

Wie die Verwertung roher, gedämpfter und durch Reinzuchtsäuerung konservierter roher und gedämpfter Kartoffeln für die Milchleistung [5]) ist, lehren uns Versuche mit Milchkühen von

[1]) D. Landw. Presse Nr. 16, 1916. — [2]) Flugschriften z. Volksernährung Nr. 10. — [3]) D. Landw. Presse Nr. 81, 82, 1915. — [4]) Flugschriften zur Volksernährung, Heft 10, Verlag d. Zentral-Einkaufsgesellschaft, Berlin. — [5]) Landw. Jahrb. 48, 535.

W. Völz und W. Dietrich. Die verschiedenen Kartoffelpräparate, einem aus Wiesenheu, Haferstroh und Malzkeimen bestehenden Grundfutter zugelegt, hatten folgende Wirkungen auf Menge und Zusammensetzung der Kuhmilch:

Gedämpfte Kartoffeln vermochten die Milcherträge nur mäßig zu steigern; nicht viel besser wirkten eingesäuerte, rohe Kartoffeln. Größer war die Milchmenge nach Verfütterung eingesäuerter, gedämpfter Kartoffeln, und die höchsten Milcherträge lieferten rohe Kartoffeln. Fettgehalt und Trockensubstanzgehalt der Milch wurden durchweg gesteigert, für die gedämpften Kartoffeln kommt dies aber nicht in Betracht, weil die absolute Milchmenge zu gering war.

Was die erzielten Quantitäten Milch und Fett anbelangt, so waren diese nahezu sämtlich untereinander übereinstimmend. Die größten Mengen an Protein und fettfreier Trockensubstanz wurden durch rohe Kartoffeln erzielt, dann kamen die eingesäuerten gedämpften und dann die nur gedämpften.

Verfasser empfehlen zur Erzeugung von Milch für den direkten Verbrauch und für Käsereizwecke Fütterung von Kartoffeln in rohem Zustande. Bei Bewertung der Milch nach Fettgehalt kommen entweder rohe oder in gedämpftem oder rohem Zustande eingesäuerte Kartoffeln als Milchfuttermittel in Betracht.

Bei Konservierung von Kartoffeln [1]) unterscheidet man nach W. Völtz und H. Janzen I. die wilde Säuerung; sie geschieht mit rohen Kartoffeln in wasserundurchläßlichen Gruben. Bei richtiger Ausführung der Einsäuerung und zufällig gegenwärtigen virulenten Milchsäurebakterien können die Verluste bis auf 5 bis 10 Proz. herabgedrückt werden. Bei gedämpften Kartoffeln in Erdmieten betragen die Verluste bisweilen nicht mehr wie 15—20 Proz.; in gemauerten Gruben nur 5 bis 10 Proz.

Leider ist das Gelingen der wilden Säuerung bis zu gewissem Grade ganz vom Zufall abhängig. II. Reinzuchtsäuerung: Rohe Kartoffeln ergeben dabei 5—10 Proz. Verlust, gedämpft nur 5 Proz. und darunter.

Man tut also gut, die Einsäuerung der Kartoffeln mit Reinzuchtbakterien vorwiegend in gedämpftem Zustande vorzunehmen, nur wenn infolge Erfrierens, Fäulnis usw. die Konservierung sehr großer Kartoffelmengen in möglichst kurzer Zeit erfolgen soll und die Leistung der Dämpfapparate nicht genügt, dann sind die Kartoffeln in rohem Zustand in wasserundurchlässigen Gruben zu konservieren.

[1]) Landw. Jahrb. 48, 493.

Für die Milchbildung erwiesen sich die durch Reinzuchtsäuerung konservierten rohen und gedämpften Kartoffeln weit wertvoller als die nur gedämpften, ungesäuerten.

In Fortsetzung seiner Versuche über die Verwertung von Kalk- und Phosphorsäureverbindungen durch den tierischen Organismus [Verwertung der hauptsächlichsten Phosphorverbindungen durch Wiederkäuer, Versuche mit Lämmern[1])] kommt Fingerling zu dem Resultat, daß wesentliche Unterschiede in der Verwertung der verschiedenen, in den Futtermitteln enthaltenen Phosphorsäureverbindungen ebensowenig in Erscheinung getreten sind, wie seinerzeit bei den milchgebenden Ziegen. Es kann demnach die schlechte Verwertung der Phosphorsäureverbindungen in den Rauhfuttermitteln nicht auf einer unterschiedlichen Verwertbarkeit der darin enthaltenen Phosphorverbindungen beruhen, sondern sie muß in der Beschaffenheit der Futterstoffe selbst gesucht werden.

Einseitige Fütterung von Hafer[2]) bewirkt bei Kaninchen rachitische Erkrankungen. Von verschiedener Seite liegen darüber Beobachtungen vor. Beigabe von Calciumkarbonat mildert, bzw. bringt die schädlichen Wirkungen zum Stillstand, so daß zu vermuten war, die Krankheitsursache sei auf einen Mangel an knochenbildenden Stoffen, besonders an Kalk zurückzuführen. A. Morgen und C. Beger haben in dieser Richtung Versuche mit Kaninchen angestellt und durch eine ausschließliche Haferfütterung Abnahme des Lebendgewichtes, Herabsetzung der Freßlust und zuletzt Lähmungserscheinungen und den Tod der Tiere hervorrufen können.

Durch Dicalciumphosphat oder Kochsalzbeigabe konnte der Verlauf nicht aufgehalten werden, während Calciumkarbonat diese Erscheinungen zwar zum Stillstand brachte, schließlich jedoch das Eingehen der Tiere nicht verhinderte.

Bei der Sektion zeigten sich keine krankhaften Veränderungen der Knochen, auch der Verdauungsapparat war normal, nur war hochgradige Blutarmut und Abmagerung festzustellen.

Aus diesem Grunde konnte nicht Kalkmangel Ursache der Erkrankung gewesen sein, sondern, wie die Verfasser schließen, Säurevergiftung. Die basischen Mineralstoffe genügten eben nicht zur Neutralisation der bei der Oxydation der Proteinstoffe gebildeten Schwefelsäure und Phosphorsäure. Dieser Erklärung steht entgegen, daß die Tiere auch bei Calciumkarbonat schließlich doch noch eingingen, während bei Verfütterung von Natriumbikarbonat dies nicht geschah.

---

1) Landw. Versuchsstat. **86**, 75. — 2) Z. physiol. Ch. **94**, 324.

Der zur Neutralisation dienende Stoff muß erst resorbiert werden; da Calciumkarbonat aber unlöslich ist, so muß zu allererst die Umwandlung in eine lösliche Verbindung vor sich gehen, was nicht so einfach zu sein scheint, während Natriumbikarbonat als lösliches Alkalikarbonat sofort in die Zellen einzudringen befähigt ist. Die Verfasser schließen, daß die Ursache der Schwächung durch einseitige Haferfütterung, nicht durch Kalkmangel, sondern durch Säurevergiftung zustande kommt, die derart sein kann, daß sie unter Umständen auch Knochenerkrankungen herbeiführt.

F. Honcamp hat vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit von frischem Gras, natürlich geworbenem und künstlich getrocknetem Heu [1]) angestellt. Im wesentlichen hat sich die bekannte Tatsache bestätigt, daß bei künstlicher Trocknung, wenn die nötige Vorsicht beobachtet und niedrige Temperatur eingehalten werden kann, wesentliche Verluste der Nährstoffe nicht entstehen. Anders ist es, wenn heiße Feuergase, wie sie bei manchen heute noch üblichen Trockenapparaten in Anwendung kommen, wirken, dadurch wird dann besonders die Verdaulichkeit des Proteins eingeschränkt.

Auf Untersuchungen über Zusammensetzung und Verdaulichkeit einiger wichtiger Wiesengräser [2]) von F. Honcamp, B. Stau und H. Müller, ferner einiger Futtergräser aus Deutsch-Ostafrika von F. Honcamp und H. Zimmermann kann hier nur hingewiesen werden.

Versuche, um die aus Sphagnumtorf bestehende Torfstreu als Futtermittel verwertbar zu machen [3]), hat Stutzer eingeleitet. Der Torf wurde durch Behandeln mit stark verdünnten Säuren unter Druck zum Teil wasserlöslich gemacht und seine Verdaulichkeit geprüft. Dadurch wurden von der Rohfaser 20 Proz. und von den stickstofffreien Extraktstoffen 60 Proz. verdaulich gemacht. Der Verfasser benutzte als Versuchstiere Hammel und empfiehlt die Nachprüfung auch bei Schweinen und Kühen.

Ausnutzungsversuche mit Hammeln über die Verdaulichkeit der Kiefernadeln [4]) von A. Stutzer und W. Haupt haben ergeben, daß, im Widerspruch zur Ansicht Lehmanns, Kiefernadeln, sowohl frisch gepflückte wie abgefallene, für Fütterungszwecke nicht geeignet sind; sie wurden demgemäß auch von den Versuchsschafen nur ungern aufgenommen.

Dagegen haben Fütterungsversuche mit aufgeschlossenem Roggenstroh [5]) von A. Stutzer zu gutem Resultat geführt. Stutzer

---

[1]) Landw. Versuchsst. **86**, 215. — [2]) Ibid. **87**, 315, 351. — [3]) Ibid. **87**, 215. — [4]) Landw. Jahrb. **48**, 571. — [5]) Landw. Versuchsst. **87**, 228.

schließt Stroh ebenso wie Torf mit Säuren unter Druck auf. Läßt man verdünnte Säuren unter Druck einwirken, dann soll unter gleichzeitiger Lockerung des Gefüges des Strohes die Zellulose zum Teil in lösliches Kohlenhydrat umgewandelt werden.

Bei der geänderten Fütterungsweise, die in den landwirtschaftlichen Betrieben gegenüber der früheren jetzt beobachtet werden muß, wird in vielen Fällen der Gehalt an Nährsalzen nur unvollkommen gedeckt. Sind diese jedoch nicht in genügender Menge vorhanden, dann werden die Tiere in ihrer Entwickelung gehemmt und in ihrer Freßlust beeinträchtigt. Fingerling hat daher in einem Aufsatz: „Die Zufütterung von Mineralstoffen im kommenden Winter"[1]), hierauf aufmerksam gemacht und einen Überblick über den Gehalt verschiedener Futterstoffe an Kalk und Phosphorsäure gegeben. Kalkarm sind: Stroh, Getreidekörner und deren Abfälle, Wurzelgewächse, Melasse und Molken. Viel Kalk enthalten: kleeartige Pflanzen, Wiesenheu und Leguminosenkörner. Arm an Phosphorsäure sind: Stroh, Rübenschnitzel, Kartoffelpülpe, manche Schlempearten und die Melasse. Phosphorsäurereich dagegen: Getreidekörner, Kleie, Malzkeime und Biertreber, Ölkuchen, Fleisch- und Fischmehl. Mangel an Kalk läßt sich leicht durch Schlämmkreide, Mangel an Phosphorsäure durch phosphorsauren Kalk heben.

Besonders wichtig in jetziger Zeit der Eiweißnot ist eine Abhandlung von R. Lucks, die praktische Winke gibt bezüglich der mikroskopischen Untersuchung von Fleisch- und Fischmehl. Als botanischer Fachmann der landwirtschaftlichen Versuchsstation Danzig erörtert Lucks eingehend den mikroskopischen Nachweis von Fischmehlfälschungen durch Kadavermehl[2]). Man kann nicht warm genug solche für eine einheitliche Beurteilung gegebenen und zur Kritik und Gegenäußerung gestellten Richtlinien begrüßen.

Laur macht Vorschläge zur Bewertung der Futtermittel[3]). Zeigt er damit auch, daß dieses Problem noch lange nicht gelöst ist, so ist um so mehr mit Freude zu begrüßen, daß, nachdem die Agrikulturchemiker in ausgiebigem Maße zu Wort gekommen sind, nun auch ein Berufener der anderen Fakultät versucht, dieses Problem zu beleuchten und, was man auch dagegen einwenden mag, dazu zwingt, daß man sich weiter damit beschäftigt und ihm neue Seiten abgewinnt.

---

[1]) Sächsische Landw. Ztg. Nr. 20, 2. Okt. 1915. — [2]) Landw. Versuchsst. **86**, 289. — [3]) Fühlings Landw. Ztg. **64**, 377.

Brennstoffe.

Von

Hermann Grossmann.

Biographisches. Am 15. März 1914 verstarb in Linz a. Rh. Walther Feld, ein origineller Erfinder auf dem Gebiete der chemischen Industrie. Geboren zu Neuwied am 4. November 1862, verließ er schon mit 15 Jahren das Elternhaus und schlug sich zwei Jahre lang auf eigene Faust durch die Welt, studierte dann aber Chemie und wurde Rüdorffs Assistent. Später begründete er eine chemische Fabrik in Hönningen, in welcher er zunächst die Hydroxyde von Baryum und Strontium herstellte. Seine Haupttätigkeit aber fand er auf dem Gebiete der Nebenprodukte der Steinkohlendestillation. Es gelang ihm, das Ammoniak der Kohlengase mittels des darin enthaltenen Schwefels direkt, d. h. ohne Anwendung von Schwefelsäure, in Ammonsulfat überzuführen. Ferner arbeitete er ein Verfahren aus, nach dem die Teerbestandteile aus den Kohlengasen durch fraktionierte Kondensation unmittelbar zu gewinnen sind. Dieses sowie sein Verfahren der Ammoniakgewinnung sollen sich im Großbetriebe schon bewährt haben und möglicherweise berufen sein, eine vollständige Umwälzung in der Verwertung der Kohlendestillate herbeizuführen. — Bei Gelegenheit dieser Arbeiten hat Feld auch vielfach wissenschaftliche Beobachtungen gemacht, über die er in der Fachliteratur berichtet hat. Auch analytische Methoden für die Kontrolle seiner Verfahren hat er ausgearbeitet.

Der Einfluß des Krieges auf die Industrie der Brennstoffe ist in den verschiedenen Ländern ein außerordentlich tiefer gewesen. Durch die gewaltigen Erfolge der deutschen Truppen in den ersten Kriegsmonaten gelang es im Westen, das ganze belgische Kohlengebiet und etwa 70 Proz. des nordfranzösischen Kohlenreviers, und im Osten die polnischen Lagerstätten von Dombrowa zu besetzen, wodurch eine wesentliche Verstärkung der an und für sich ja schon sehr großen

deutschen Brennstoffvorräte im Kriege erzielt wurde. Welche hervorragende wirtschaftliche Bedeutung diesen Tatsachen zukommt, braucht hier nicht besonders ausgeführt zu werden. Natürlich hat man auch in England mit allen Mitteln versucht, die Brennstoffproduktion zu heben, was um so notwendiger erschien, weil man auch seine Verbündeten mit Brennstoffen versorgen mußte. Wie schwierig diese Aufgabe aber im Laufe dieses Krieges immer mehr geworden ist, erkennt man vor allem aus den enorm gesteigerten italienischen Kohlenpreisen, die für einen geregelten industriellen Betrieb beinahe als prohibitiv bezeichnet werden müssen. Auch Rußland, das über ausgedehnte Kohlenlager im Donbezirk verfügt, hatte dauernd unter Schwierigkeiten in der Brennstoffbeschaffung zu leiden, wobei man sich so gut oder so schlecht es ging mit einer weitgehenden Verwendung von Brennholz und Petroleum behelfen mußte, ein Vorgang, der volkswirtschaftlich jedenfalls auf die Dauer sich als schädlich herausstellen dürfte.

Die Steinkohlenproduktion Deutschlands, die zu Beginn des Krieges fast auf die Hälfte der Friedensproduktion zurückging, hat sich außerordentlich schnell wieder heben können, so daß ein Kohlenmangel niemals in Frage gekommen ist und man sogar noch in der Lage war, an das neutrale Ausland Kohlen abzugeben. Die Braunkohlenindustrie vermochte sogar noch ihre Produktion zu steigern.

Besonders bedeutungsvoll erwies sich aber auch die Möglichkeit, die in der wirtschaftlich wenig günstigen Periode vor dem Kriege angesammelten großen Koksvorräte mit Vorteil in verschiedenen Verwendungsgebieten zu benutzen, die früher gar nicht in Frage kommen konnten. Kohle und Koks weisen als Brennstoffe bekanntlich recht erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung und in der Verwendung auf, weshalb man z. B. den Koks zur Heizung von Dampfkesseln früher kaum benutzt hat. Man befürchtete bei der Koksfeuerung Stichflammenbildung, man glaubte den Druck nicht halten zu können und die Kesselleistungen nicht herauszubringen. Soweit Erfahrungen über Koksfeuerung im Dampfkesselbetrieb vorlagen, bezogen sie sich nur auf die kleineren Körnungen, wie Perlkoks und Koksgrus, die man auf den Gaswerken schon seit vielen Jahren verwendet. Erfahrungen über die Verwendung von Stückkoks zur Dampferzeugung in stationären Dampfkesseln lagen dagegen nicht vor. Jedoch hat man schon in den 50er Jahren auf den Lokomotiven der preußischen Staatsbahnen Koks allgemein verfeuert, und erst später, als der Bedarf an Koks für hüttenmännische Zwecke immer stärker anstieg, gingen die Staatsbahnen notgedrungen zur Kohlenfeuerung über.

Die Entzündungstemperatur der Kohle liegt mit 325—350° erheblich niedriger als die des Kokses, dessen Entzündung erst bei etwa 700°

erfolgt. Ein weiterer Unterschied, der bei der Verwendung von Koks an Stelle von Kohlen berücksichtigt werden muß, liegt in dem erheblich größeren Volumen des Kokses. Will man daher in gleicher Zeit, bei gleicher Größe des Rostes die gleiche Wärme entwickeln, so ist bei der Koksfeuerung auch eine größere Schütthöhe einzuhalten.

Nach neueren Versuchen[1]) hat sich herausgestellt, daß Koks fast in allen Feuerungen in den Grenzen von 25—50 Proz. ohne Bedenken zugesetzt werden kann, und daß man in vielen Fällen sogar die Kohle ganz durch Koks ersetzen kann. Nachdem im Herbst 1914 Versuche auf den Staatsbahnen zu befriedigenden Ergebnissen geführt hatten, wird auf Güterzugmaschinen seit dieser Zeit etwa ein Drittel Koks zugesetzt, ohne daß sich Betriebsstörungen oder nachteilige Wirkungen gezeigt haben.

Während Deutschland an festen Brennstoffen mehr als dem eigenen Bedarf entspricht jederzeit herstellen kann, liegen die Verhältnisse bei flüssigen Brennstoffen ganz anders. In erster Linie kommen hier Benzin und Petroleum in Betracht, die beide Destillationsprodukte des Erdöls darstellen, das, von der geringen deutschen Produktion abgesehen, aus dem Auslande bezogen werden muß. Obwohl man schon seit Jahren versucht hat, Benzin und Petroleum synthetisch herzustellen, sind diese Versuche bisher in technischem Maßstabe nicht zur Durchführung gelangt. Es blieb daher nichts anderes übrig, als sich nach anderen Ersatzstoffen umzusehen, die aus inländischen Rohmaterialien hergestellt werden können. Els Ersatzstoffe für Benzin kommen vor allem in Betracht: Benzol, Spiritus, Naphtalin, Gasöl, Teeröl.

Die Benzolproduktion hat im Kriege zwar erheblich zugenommen, aber es besteht für sie insofern eine Grenze, als sie abhängig ist von der Koksproduktion und dem Koksverbrauch. Die Propaganda für den steigenden Koksverbrauch hat auch mehrfach darauf hingewiesen, daß eine erhöhte Koksproduktion gleichzeitig eine Steigerung der Benzolgewinnung bedeute, die für Kraftzwecke und für militärische Zwecke unentbehrlich sei. Die gleichen Bestrebungen sind auch in England hervorgetreten, wo man neuerdings auch in den Gasanstalten die Benzolproduktion eingeführt hat. Als Ersatz des Benzins für Kraftzwecke hat sich das Benzol jedenfalls durchaus bewährt.

Auch auf die Spiritusgewinnung aus vegetabilischen Rohstoffen, vor allem aus den Kartoffeln, hat der Krieg einen gewissen Einfluß ausgeübt. Auch hier bestehen aber gewisse Grenzen, die durch die

[1]) Vgl. besonders Volk in Z. Ver. D. Ingenieure 1915, S. 445; s. auch ebenda S. 544. Eine gute Übersicht findet sich auch in dem von der technischen Zentrale für Koksverwertung Berlin NW herausgegebenen Taschenkalender für den Betrieb von Zentralheizungen 1916, S. 100—112.

ausreichende Volksernährung gegeben sind. Man hat daher auch vielfach darauf hingewiesen, daß es empfehlenswert sei, den Spiritus aus den Abwässern der Zellstoffabriken zu gewinnen. In Schweden werden bereits nach diesem Verfahren 25 Mill. Liter Spiritus von 100 Proz. aus den Abwässern der Zellstoffabriken gewonnen. In Deutschland könnte man theoretisch aus diesen Abwässern allein 330 Mill. Liter Spiritus gewinnen, falls nicht fiskalische Gründe die Aufnahme dieser Produktion unmöglich machen würden.

Als Ersatz des Benzins benutzt man meist nicht den Spiritus für sich allein, sondern in Gemischen mit Benzol, Benzin, Äther, Aceton usw.[1]).

Auch die schwer vergasbaren Destillationsprodukte des Steinkohlenteers, das Naphtalin und das Teeröl, lassen sich als Benzinersatz verwenden; hierbei ist jedoch meist eine ziemlich umfassende Änderung der Benzinvergaser notwendig.

Als Ersatz des Petroleums für Leuchtzwecke kommen vor allem in Betracht: 1. Gas und Elektrizität, 2. Spiritus, 3. Acetylen, 4. Benzol, 5. Lichtpatronen. Die zur Eisenbahnwagenbeleuchtung dienenden Lichtpatronen bestehen aus kleinen Blechkapseln, die mit einem Gemisch aus Paraffin, Stearin und Wachs gefüllt sind, aus denen ein kleiner Docht hervorragt. Diese Beleuchtungsweise ist allerdings nicht unerheblich teurer als die Petroleumbeleuchtung, die sie in manchen Fällen hat ersetzen müssen.

Die Leuchtgasindustrie hat im Jahre 1914, kurz vor dem Kriege, in einer umfangreichen Ausstellung zu München gezeigt, wie leistungsfähig sie in den letzten Jahren geworden ist. Nach einer Zusammenstellung aus der anläßlich dieser Ausstellung verfaßten Denkschrift von F. Greineder[2]) ergibt sich die Menge und der Wert der Erzeugnisse der deutschen Gaswerke pro 1912/13 wie folgt:

Aus 8,5 Mill. Tonnen Kohle im Werte von 161,5 Mill. Mark wurden im Jahre 1912/13 gewonnen (s. die Tabelle a. f. S.).

Demnach sind die Einnahmen für die Erzeugnisse der Vergasung mehr als dreimal so hoch wie der Wert der Kohlen.

Was die Frage der Öfen anbetrifft, so ist zu bemerken, daß sich der Dessauer Vertikalofen in Deutschland immer mehr einführt, während in England andere Systeme vorgezogen werden. Nach Volkmann[3]) waren im Jahre 1914 in England bereits in über 20 Gaswerken Woodall-

[1]) Vgl. H. Hempel, Z. angew. Ch. 1914, S. 521 u. Z. Ver. D. Ingenieure 1915, S. 731. — [2]) Die Wirtschaft der deutschen Gaswerke, München, R. Oldenbourg, 1914; vgl. auch den Vortrag von Lempelius, Die Verarbeitung der Steinkohle zu Koks — ein Eckpfeiler unserer wirtschaftlichen Kraft, in der Sitzung des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen am 4. Oktober 1915, S. 145—169. — [3]) Studienreisen in englischen Gaswerken, Journ. Gasbel. 1914, S. 1049.

Art der Erzeugnisse	Wert der Erzeugnisse		Prozentuales Material des Heizwertes der Produkte vom Heizwert der Kohle
		Wert in 1000 ℳ	
Gas, erzeugt 1000 cbm	27 333 000	—	—
Gas, verwertbar	2 596 350	384 600	24
Koks, verkäuflich, 1000 t . . .	4 760	88 060	67
Teer, 1000 t	425	12 750	6
Ammoniak	19	—	—
Schwefelsaures Ammoniak . .	(76)	16 150	—
Cyan	1,8	—	—
Berliner Blau	(3,25)	1 300	—
Graphit	5,3	300	—
	Gesamteinnahme . . .	503 160	(Verlust 3 Proz.)

Duckham-Öfen im Betriebe und etwa 10 weitere Anlagen im Bau. Viel verbreitet sind auch die Öfen von Glover-West. Man ist in England aus dem Versuchsstadium der kontinuierlichen Entgasung längst heraus. Die neueren Woodall-Duckham-Öfen sollen auch recht sicher und zufriedenstellend arbeiten[1]).

Über die Verwendung des Koksofengases lauten neuere Berichte weniger überschwenglich; trotzdem darf man sagen, daß diese Art der Gasversorgung in gewissen Bezirken sehr große Bedeutung erlangt hat. Im rheinisch-westfälischen Industriebezirk sind jetzt 50 Städte und Gemeinden zum Bezug von Zechengas übergegangen, und ihr gesamter Gasverbrauch betrug im Jahre 1913 schon etwa 130 Mill. Kubikmeter. Auch im Saarrevier und im Waldenburger Revier hat die Versorgung mit Zechengas zugenommen, so daß man jetzt schon mit einer jährlichen Gasabgabe von 200 Mill. Kubikmeter Gas rechnen kann, was etwa 8 Proz. des im ganzen $2^1/_2$ Milliarden Kubikmeter betragenden Gaskonsums entspricht. Die Kokereien im Ruhrrevier, welche die Industriestädte mit Gas zum Preise von 3,5—3,75 ₰ pro Kubikmeter und vereinzelt, wie z. B. in Essen und Herne, noch billiger, zu 2,5 ₰ versorgen, stellen so viel Überschußgas her, daß sie in drei Monaten den ganzen jährlichen Gasbedarf aller Städte des Rheinlandes decken können.

Die Spiritusbeleuchtung stellt sich gegenwärtig noch teurer als früher, so daß eine allgemeine Einführung von Spirituslampen für den

[1]) Über die neueren Öfenkonstruktionen s. hierüber das Jahrbuch der Gastechnik für das Jahr 1914 von H. Strache. München, R. Oldenbourg, 1915.

Hausbedarf nicht in Frage kommt. Auch die großen Hoffnungen, die man auf das Acetylen als Beleuchtungsquelle gesetzt hat, haben sich nur zum geringsten Teil erfüllt. Nachdem neuerdings die Karbidfabrikation in Deutschland erheblich vergrößert worden ist, erscheint es aber nicht ausgeschlossen, daß man später wieder auf diese Bestrebungen zurückgreifen wird.

Über die neueren Bestrebungen zur Ausnutzung des Torfes in landwirtschaftlich-technischer Hinsicht gibt das umfangreiche Buch von P. Höring, „Moornutzung und Torfverwertung“ (Berlin, J. Springer, 1915) erschöpfende Auskunft.

Eine sehr instruktive und vom chemischen wie vom ingenieurtechnisch-wirtschaftlichen Standpunkt aus sehr eingehende Darstellung der modernen Brennstoffkunde enthält endlich das umfangreiche Buch von G. de Grahl, „Wirtschaftliche Verwertung der Brennstoffe als Grundlage für die gedeihliche Entwickelung der nationalen Industrie und Landwirtschaft“ (München, R. Oldenbourg, 1915).

Explosivstoffe.

Von

Hermann Grossmann.

Biographisches. Am 25. Dezember 1914 starb in Hamburg der langjährige Leiter der Sprengstoff-A.-G. Karbonit, Christian Emil Bichel, Dr. ing. h. c., ein um die Entwickelung der Sprengstoffindustrie und um die Förderung der wissenschaftlichen Bestrebungen in dieser Industrie besonders hochverdienter Mann. Ursprünglich Architekt, wandte er sich erst später nach seinem Bauführerexamen der Sprengtechnik zu und errichtete 1887 in Schleebusch eine Sprengstoffabrik Schmidt & Bichel, aus der 1890 die Sprengstoff-A.-G. Karbonit hervorgegangen ist, als deren alleiniger Vorstand er bis zu seinem Tode gewirkt hat. Unter seiner Leitung betätigte sich das Unternehmen zuerst vornehmlich auf dem Gebiet der Sicherheitssprengstoffe und brachte in dem noch heute im Bergbau noch viel benutzten Kohlenkarbonit einen der ersten praktisch verwendbaren Sicherheitssprengstoffe heraus. Später wandte sich Bichel der Herstellung von militärischen Sprengstoffen zu und wirkte auch hier als ein bahnbrechender Führer in der Industrie des Trinitrotoluols. Auch wissenschaftlich hat sich der Dahingeschiedene große Verdienste erworben durch die Veröffentlichung seiner „Methoden und Apparate zur Prüfung von Sprengstoffen“ (1902), die in zweiter Auflage im Jahre 1913 erschienen sind. Für seine wissenschaftlichen Verdienste wurde ihm 1908 von der Technischen Hochschule in Aachen der Titel eines Dr. ing. h. c. verliehen.

Wirtschaftliches. Der Krieg hat natürlich auch auf die wirtschaftlichen Verhältnisse in der Sprengstoffindustrie maßgebend eingewirkt und vor allem in den verschiedenen Ländern zu einer Lockerung und zum Teil auch zu einer vollständigen Loslösung jener früheren Beziehungen geführt, die infolge der Tätigkeit Alfred Nobels seinerzeit geschaffen worden sind. Weitaus als das wichtigste wirtschaftliche Ereignis in der Industrie der Explosivstoffe ist daher die Neuordnung in der Pulver- und Dynamitgruppe in Deutschland und in England zu

nennen, die man auch als „Nationalisierung der Sprengstoffgesellschaften" bezeichnet[1]). Durch den Kriegsausbruch wurde es nämlich unbedingt erforderlich, die deutsch-englischen Beziehungen im internationalen Pulvertrust aufzulösen, was sich ohne Schädigung der beiderseitigen Interessen anscheinend sehr glatt hat abwickeln lassen. In Zukunft wird daher die Explosivstoffindustrie in den verschiedenen Ländern mehr als es früher der Fall war, ihre eigenen Wege gehen, was für die wirtschaftliche und technische Entwickelung sicherlich kein Schaden sein wird.

Einen ungeheuren Aufschwung hat im Weltkrieg, der selbstverständlich die Explosivstoffindustrien der kriegführenden Länder dauernd zu lebhaftester Tätigkeit angespornt hat, aber auch die amerikanische Explosivstoffindustrie erfahren, deren Leistungsfähigkeit geradezu in einer treibhausartigen Weise gestiegen ist. Es kann jedoch keinem Zweifel unterliegen, daß diese Entwickelung für die wirtschaftliche Zukunft des Landes trotz der zeitweise enormen Gewinne auch mancherlei bedenkliche Seiten besitzt[2]). So klagt, um nur ein Beispiel zu nennen, die amerikanische Farbenindustrie in sehr beweglicher Weise darüber, daß es ihr nicht gelingen könne, die für die Farbenfabrikation notwendigen Rohmaterialien zu erhalten, weil die Explosivstoffindustrie in der Lage sei, dafür so hohe Preise anzulegen, daß für die anderen Verwendungszweige aromatischer Kohlenwasserstoffe nichts übrig bleibt.

In Deutschland hat der Krieg vor allem auf dem Gebiet der Verwendung bestimmter Sprengstoffe für wirtschaftsfriedliche Zwecke mancherlei Veränderungen herbeigeführt. Um an salpeterhaltigen und nitroglycerinhaltigen Stoffen zu sparen, ist vom preußischen Handelsminister darauf hingewiesen worden, daß verschiedene wettersichere Perchloratsprengstoffe, wie Permonite, Persalite, Halalite und Neuleonit vorhanden sind, deren wesentlich umfangreichere Herstellung inzwischen wohl bereits durchgeführt sein dürfte[3]). Ein Nachteil dieser Sprengstoffe liegt allerdings in der Tatsache, daß diese wettersicheren Perchloratsprengstoffe noch nicht ganz ohne Zusatz von Salpeter in Gestalt von anorganischen oder organischen Verbindungen hergestellt werden.

Völlig wettersichere Chloratsprengstoffe gibt es zwar auch noch nicht, doch hofft man, die der allgemeinen Verwendung entgegenstehenden Bedenken mehr und mehr praktisch beseitigen zu können. Zurzeit

---

[1]) Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1915, S. 23, 82, 98, 160. — [2]) Siehe besonders den Aufsatz von Mendel über die amerikanischen Waffenlieferungen und ihre Rückwirkung auf das amerikanische Wirtschaftsleben in Technik und Wirtschaft. Februarheft 1916, S. 41—52, siehe auch Fay, Die Sprengstoffabrikation in den Vereinigten Staaten im Jahre 1914 in Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1915, S. 109. — [3]) Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1915, S. 56. Über Schießversuche mit Persalit u. Wetterpersalit s. auch S. 185.

werden in Deutschland folgende Chlorat- und Perchloratsprengstoffe hergestellt und in den Verkehr gebracht:

Chloratsprengstoffe: Cheddit, Silesia, Barbarit, Gelatinebarbarit, Miedzankit I.

Perchloratsprengstoffe: Alkalisit I a b, Hammonit, Halalit, Gesteins-Permonit, Permonit I, Wetterpermonit, Permonit II, sogenanntes englisches Permonit, Permonit a, Persalit, Bomlit I, II, III, Helagon, Peragon.

Für die Zukunft der deutschen Sprengstoffindustrie erscheint ferner die an anderer Stelle behandelte Frage der ev. Einführung eines deutschen Stickstoffhandelsmonopols von grundlegender Bedeutung[1]). Hier sei nur erwähnt, daß die Vertreter der deutschen Sprengstoffindustrie sich durchaus ablehnend gegenüber diesem Gesetzentwurf verhalten haben, weil eine durch das Monopol sicher zu erwartende Verteuerung eines unbedingt notwendigen anorganischen Rohmaterials des Chilesalpeters ihrer Ansicht nach geeignet erscheinen muß, die Stellung der Industrie gegenüber dem Ausland in der Zukunft recht ungünstig zu gestalten.

Flüssige Luft als Sprengmittel.

Die Versuche zur sprengtechnischen Ausnutzung der Expansionsfähigkeit von flüssigem Sauerstoff gehen schon in die 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts zurück, wo Linde die Tatsache der lebhaften Verbrennung oxydabler Körper in flüssigem Sauerstoff zuerst beim Bau des Simplontunnels in der Sprengtechnik benutzte. Man stellte bei diesen Arbeiten den flüssigen Sauerstoff in zwei eigens hierfür in Brieg errichteten Luftverflüssigungsapparaten her. 1900 wurde dann der flüssige Sauerstoff der in der Sprengtechnik als Oxyliquit bezeichnet wurde, bei der Sprengung der eingestürzten Münchener Prinzregentenbrücke benutzt. Die Arbeiten führten aber damals noch nicht zu einem vollen Erfolge und wurden deshalb aufgegeben. Neuerdings hat man aber wieder auf jene älteren Versuche zurückgegriffen, nach denen es gelungen ist, das Verfahren zur Gewinnung des Sauerstoffs erheblich zu verbilligen und auch sprengtechnisch zu verbessern[2]). Nach einem Patent von Kowastch und Baldus, dessen Originalität allerdings von Sieder[3]) unter Bezugnahme auf eigene ältere Versuche bestritten wird, gelingt es sogar, bei einem Wassergehalt von 20 Proz. und mehr Sicherheitssprengstoffe zu explodieren, ohne Schlagwetter oder Kohlenstaub

[1]) Siehe den Artikel Anorganisch-chemische Großindustrie, S. 227. — [2]) Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1915, S. 104 u. 186. — [3]) Ibid., S. 165.

zu entzünden [1]). Man setzt dabei zweckmäßig das Wasser nicht dem Kohlenstoffträger unmittelbar zu, sondern bindet es an Kieselsäure oder einen anderen aufsaugungsfähigen Körper und mischt dann diesen Körper mit den übrigen Bestandteilen der Sprengpatrone, zu der auch flammentötende Zusätze wie Kochsalz, doppelkohlensaures Natron usw. gehören. Die Wirkung des zugesetzten Wassers beruht auf seiner Fähigkeit, eine verhältnismäßig große Wärmemenge zu binden. Statt des Wassers kann man aber auch wasserhaltige Kohlenstoffverbindungen wie Gummiarabikumlösung, Seifenlösung usw. verwenden.

Nach neueren Versuchen von Sieder [2]) wurden in einigen bayerischen Bergwerken sehr günstige Ergebnisse erzielt, wobei als oxydabler Körper ausschließlich Petroleum verwendet wurde, welches von Kieselgur aufgenommen war. Es gelang durch Verwendung des hochprozentigen Sauerstoffs in Verbindung mit gut isolierenden Hülsen, den Sprengstoff 8—10 Minuten nach der Herausnahme aus dem flüssigen Sauerstoff in seiner vollen Sprengkraft zu erhalten, so daß genügende Zeit für die Handhabung des Ladens blieb. Durch die Verbilligung der Sauerstoffpreise läßt sich ein Kilogramm fertiger Sprengstoffoxyliquit zu etwa 30 ₰ herstellen. Da zu erwarten steht, daß die Transportschwierigkeiten, die der allgemeinen Verwendung dieses Sprengstoffs an beliebigen Orten entgegenstehen, durch die Konstruktion geeigneter Gefäße behoben werden dürften (die jetzt benutzten Glasgefäße von Weinhold und Dewar sind zu zerbrechlich), so ist vielleicht auch nach dem Kriege mit einer umfangreicheren Verwendung dieses einfachsten Sprengstoffs in der Ziviltechnik zu rechnen.

Nitrocellulose und Nitroglycerin.

Die Erschwerung der Baumwollzufuhr nach Deutschland und Österreich, mit der man von Beginn des Krieges an ebenso rechnen mußte wie mit der Abschneidung der Salpeterzufuhr, mußte selbstverständlich sofort die Aufmerksamkeit der Industrie auf die Beschaffung anderer Rohmaterialien zur Herstellung von Nitrocellulose hinlenken. Im Grunde handelt es sich ja dabei um nichts prinzipiell Neues, da bereits im Jahre 1865 von dem Spandauer Offizier Eduard Schulze Versuche gemacht worden sind, durch Nitrierung von Holzzellstoff ein brauchbares Pulver für militärische Zwecke darzustellen. Allerdings ist die neuere Literatur über diese Versuche aus begreiflichen Gründen sehr spärlich, aber es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Aufgabe,

[1]) Über Zündmittel für das Sprengverfahren mittels flüssiger Luft siehe auch A. Assel, Zeitschr. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1916, S. 58. — [2]) Ibid. 1915, S. 179.

Zellstoff als Rohmaterial für die Herstellung von Explosivstoffen zu benutzen, technisch befriedigend gelöst worden ist, was unter allen Umständen einen höchst bemerkenswerten Erfolg bedeutet.

Die Verwendung von Nitrocellulose-Nitroglycerinpulver, die schon seit vielen Jahren in den meisten Heeren üblich ist, hat die Frage der Verbindungsart, in welcher diese beiden Substanzen in derartigen Gemischen vorhanden sind, nahegelegt. Bisher ist allerdings eine allseitig befriedigende Antwort hierauf noch nicht gegeben worden. Nach neueren Versuchen von Chiaraviglio und Corbino[1]) handelt es sich beim Zusammenbringen dieser Stoffe nicht um einen eigentlichen Lösungsvorgang, weil in diesem Falle ja eine Temperaturverminderung erfolgen müßte, was nicht der Fall ist. Es bleibt daher nach Ansicht der Verfasser nichts weiter übrig, als entweder die Annahme zu machen, es trete eine chemische Reaktion ein oder es handle sich um ein rein physikalisches Durchdringungsphänomen. In einer zweiten Mitteilung berichten die Verfasser dann noch über die Extraktion des Nitroglycerins aus dem Ballistit durch Vakuumdestillation bei gewöhnlicher Temperatur, die einen gewissen Anhalt für die Annahme gibt, daß es sich bei der Bildung des Systems Nitrocellulose-Nitroglycerin ähnlich wie im System Nitrocellulose-Wasser um eine Absorptionserscheinung handelt.

Unter den neueren Sprengstoffen aus Nitrocellulose und Nitroglycerin ist ein schweizerisches Patent der Nobel's Explosives Company in Glasgow zu erwähnen[2]). Danach erhält man mit Sicherheit einen gelatinierbaren Sprengstoff, wenn man mindestens ein Mittel hinzusetzt, welches imstande ist, sowohl Salpetersäureester zu stabilisieren, als auch Nitrocellulose zu gelatinieren. Nach einem weiteren Patent von Claessen[3]) kann man rauchschwache und stabile Nitrocellulosepulver vorteilhaft aus Nitrocellulose und organischen Nitroverbindungen darstellen.

Aromatische Nitroverbindungen.

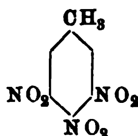
Die Herstellung von aromatischen Nitroverbindungen stand natürlich auch im Jahre 1915 andauernd im Vordergrund des Interesses, und es fehlt daher auch nicht an neuen Vorschlägen, über die aber ein abschließendes Urteil zurzeit noch nicht möglich ist. Ausführliche Mitteilungen über die Industrie des Trinitrotoluols in Italien liegen von Giua[4]) vor. Den Ausgangspunkt dieser Betrachtungen bildet die Schwierigkeit einer genügenden Sprengstoffbeschaffung für Italien,

---

[1]) Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1915, S. 156. — [2]) Ibid., S. 158. — [3]) Ibid., S. 69. — [4]) Ibid., S. 110.

dessen Teerproduktion infolge seiner Kohlenarmut bei weitem nicht ausreicht und durch fremde Zufuhr ergänzt werden muß. Bisher wurde fast alles Toluol aus Deutschland eingeführt, obwohl nach Ansicht des italienischen Chemikers aus der Teerproduktion Italiens in Höhe von etwa 60 000 t eine immerhin nicht ganz unerhebliche Benzol- und Toluolproduktion möglich wäre. Auf die Notwendigkeit der Schaffung einer leistungsfähigen modernen Industrie weist der Verfasser ganz besonders hin. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß Italien im Kriege aus eigener Kraft nicht imstande ist, dauernd seinen Bedarf an Explosivstoffen im Lande selbst zu decken, da außerdem noch die steigende Kohlenteuerung zu einer erheblichen Einschränkung der Leuchtgasgewinnung geführt hat.

Durch die Untersuchungen von G. Körner und A. Contardi[1]) ist ferner eine Reihe von neuen aromatischen Nitroverbindungen bekannt geworden. Das 1, 2, 3-Trinitrobenzol, das dritte, bisher unbekannte Isomere neben dem 1, 3, 5- und 1, 3, 4-Trinitrobenzol wurde durch Ersatz der Amidogruppe im lange bekannten Dinitroanilin, das Körner im Jahre 1874 aufgefunden hatte, erhalten. Auch ein neues Trinitrotoluol, das vierte unter den 6 theoretisch möglichen Isomeren vom Schmelzpunkt 137,5, wurde neu entdeckt. Nach seiner Bildung kommt ihm die Formel



zu. In Spanien sind neuerdings Tetra- und Pentanitrodimethylanilin[2]) als militärische Sprengstoffe hergestellt und benutzt worden. Tetranitrodimethylanilin (Tetralita I) entsteht durch vorsichtige Nitrierung einer schwefelsauren Lösung von Methylanilin, während Pentanitromethylanilin (Tetralita II oder Pentalita genannt) bei höherer Temperatur erhalten wird[3]).

Eine Übersicht über die neueren Patente über Zündmittel, Sprengpatronen und ähnliches hat Dr. O. Oetker[4]) veröffentlicht, während von Stettbacher[5]) eine zusammenfassende Darstellung geliefert wurde. Weitere Patentberichte über Zündschnüre und Zünder, sowie über Hand- und Gewehrgranaten, sind ebenfalls von Dr. Oetker[5]) übersichtlich zusammengestellt worden.

---

[1]) Rend. delle Accad. Lincei XXX, S. 464—471 (1914); Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1915, S. 64 und 77. — [2]) Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1915, S. 295. — [3]) Ibid., S. 169, 342. — [4]) Ibid. 1916, S. 1, 34. — [5]) Ibid. 1915, S. 4, 27. 41, 66, 78, 87, 99, 112.

Im ganzen ist die Literaturausbeute im Kriegsjahr 1915 aus begreiflichen Gründen nicht allzu reichlich, obwohl zu keiner Zeit in allen Ländern wohl mehr auf dem Gebiet der Explosivstoffe gearbeitet sein dürfte. Aber selbst die Patentliteratur unterliegt den Geboten des Krieges, die eine Veröffentlichung wichtiger neuerer Erkenntnisse und technischer Fortschritte im Interesse der Landesverteidigung verbieten. Das Gebiet der Rauch- und Stinkgase, die Verwendung von Flammen, von Bomben und Minen, und die Vorkehrungen zum Schutze gegen diese zum Teil ganz neuen Kriegsmittel unterliegen natürlich den gleichen Beschränkungen. Ob und inwieweit in späterer Zeit über diese Fragen näheres in die breitere Öffentlichkeit gelangen wird, muß daher der Zukunft überlassen bleiben.

Metallgewinnung.

Von

Hermann Grossmann.

Biographisches. Das Jahr 1915 hat auch auf dem Gebiete der Metallgewinnung eine große Zahl von hervorragenden Forschern und Technikern dahingerafft, unter denen sich auch Männer befinden, über deren Verdienste unter den Nationen niemals ein Streit herrschen wird.

Am 25. Mai 1915 starb in Fourchambeault im Departement Nièvre im Alter von 91 Jahren der französische Chemiker und Ingenieur Pierre Martin, nach dem jener bekannte Prozeß zur Gewinnung von Stahl aus Roheisen und Erz bzw. Schrott meist genannt wird, wenn es auch richtiger erscheint, dieses Verfahren nach den Verdiensten von S. William Siemens um die Schaffung einer zur Durchführung des Prozesses notwendigen Regeneratorfeuerung als Siemens-Martin-Prozeß zu bezeichnen. Pierre Martin hat aber mit seinem Bruder Emil Martin auf dem Hüttenwerke zu Sireuil die ersten grundlegenden Versuche angestellt, wobei er anfangs mit der bescheidenen Produktion von täglich 1 t arbeitete. Erst 20 Jahre nach Erteilung des ersten Patentes vom 18. Juli 1865 hatte sich das in Deutschland sehr frühzeitig (1871) von der Firma Krupp aufgenommene und technisch weitergebildete Martinverfahren derart ausgebreitet, daß jährlich etwa 1000000 t nach diesem Prozeß gewonnen wurden. Die Welterzeugung vor dem Kriege erreichte dagegen die Höhe von 46000000 t, ein Beweis, wie der Siemens-Martin-Prozeß, nach dem auch zahlreiche wichtige Spezialstähle hergestellt werden, sich schließlich im Wettbewerb mit dem Bessemerprozeß hat durchsetzen können. Der Erfinder selbst erntete die Früchte seiner Erfolge nicht, und erst im Jahre 1910 erinnerte man sich seiner Verdienste, als die Kunde zu den französischen Eisenhüttenleuten drang, daß der verdienstvolle Erfinder sich in wirtschaftlich sehr unbefriedigenden Verhältnissen befinde. An der sofort zu seinem Gunsten ins Werk gesetzten Sammlung des Comité des Forges de France hat

sich die gesamte Eisenindustrie der Welt beteiligt, so daß der Erfinder, der wenige Tage vor seinem Tode die goldene Bessemerdenkmünze des Iron and Steel Institute erhalten hat, wenigstens die letzten Jahre in behaglichen Lebensverhältnissen hat verbringen können.

Am 27. Dezember 1914 starb der amerikanische Metallurge Hall, der Erfinder des wichtigen Verfahrens zur Herstellung von Aluminium aus Tonerde. Er hat diesen Prozeß besonders durch die Verwertung des Kryoliths als Lösungs- und Zusatzmittel bei dem elektrothermischen Schmelzprozeß technisch in hervorragender Weise gefördert. Er übte als Vizepräsident der bedeutenden Aluminium Company of America eine großangelegte technische und wirtschaftliche Tätigkeit aus und erhielt 1911 die Perkinmedaille.

Am 5. Dezember 1914 verschied hochbetagt im Alter von 83 Jahren Prof. Dr. Julius Weeren, der als langjähriger Vertreter der Metall- und Eisenhüttenkunde an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg sich sowohl als Theoretiker wie als Praktiker (er war 20 Jahre hindurch vor der Übernahme des Lehramtes Leiter der Eisengießerei und Maschinengußstahlfabrik Julius Weeren zu Witten a. d. Ruhr, die später zur Aktiengesellschaft umgewandelt wurde) große Verdienste erworben hat. 1873 trat er als Privatdozent an der Kgl. Gewerbeakademie ein, die später als Polytechnikum ausgestaltet wurde und wirkte dort bis 1905 als Leiter des Instituts für Eisenhüttenwesen und Metallhüttenkunde. Auch als Mitglied des Kaiserl. Patentamtes hat er auf seinem Spezialgebiete eine sehr verdienstvolle Tätigkeit entfaltet.

Ferner verschied am 23. November 1914 ein weiterer Veteran der Eisenhüttenkunde in C. Schnabel, der als Kgl. Preußischer Oberbergrat zu Clausthal an der dortigen Bergakademie tätig gewesen ist. Er hat sich besonders mit der Förderung des Metallhüttenwesens im Harze beschäftigt und sich literarisch durch seine großen Werke über Allgemeine Hüttenkunde (1890) und Metallhüttenkunde (zwei Bände, 1890), die beide später neu aufgelegt werden konnten, einen sehr geachteten Namen erworben.

Die Gewinnung der verschiedenen Metalle aus Erzen, Legierungen und Altmaterial hat seit dem Ausbruch des Krieges zum Teil sehr tiefgehende Wandlungen erfahren. Es handelt sich dabei, soweit schon heute ein Überblick möglich erscheint, weniger um die Auffindung und Entwickelung neuer technischer Verfahren, als um die möglichst zweckmäßige Anwendung bekannter oder wenigstens schon früher einmal beschriebener Methoden zur Lösung der zahlreichen neuen wirtschaftlichen Probleme, die in den einzelnen Ländern begreiflicherweise ganz verschiedenen Charakter aufweisen.

Die folgende Übersicht behandelt daher auch in erster Linie die wirtschaftlichen Verhältnisse bei den einzelnen Metallen im Kriege, während die technischen Fortschritte, die vor allem auch in Deutschland auf diesem Gebiete zu verzeichnen sind, gegenwärtig nur gestreift werden können. Hierüber kann ja auch erst ausführlich wieder später, nach Eintritt ruhigerer Verhältnisse, berichtet werden[1]).

Über die Goldproduktion der Welt, die ja wegen der internationalen Bedeutung des Goldes als allgemein anerkannter Wertmaßstab und als Zahlungsmittel von besonderer Bedeutung ist, liegt eine interessante Statistik des Newyorker Engineering and Mining Journal vor, die gleichzeitig die Ergebnisse für die Jahre 1913—1915, bezogen auf englische Pfund Sterling, enthält.

	1913	1914	1915
Transvaal	36 377 802	34 635 226	37 679 541
Rhodesien	2 787 136	3 549 196	3 770 427
Westafrika	1 569 312	1 734 274	1 711 310
Madagaskar	408 920	396 000	378 000
Vereinigte Staaten	17 776 880	18 906 360	19 778 200
Mexiko	4 100 000	3 637 000	3 395 000
Kanada	3 243 226	3 185 009	3 175 000
Zentralamerika	606 080	700 000	750 000
Europa (einschließlich Sibirien)	6 852 420	6 112 600	5 930 000
Britisch-Indien und Ostindien	3 383 177	3 403 596	3 304 877
Japan und China	2 210 640	2 220 300	2 305 000
Südamerika	2 611 680	2 705 000	2 750 000
Australien	10 606 678	9 131 854	8 873 602
Zusammen	92 533 951	90 316 415	93 795 957

Aus der Tabelle ergibt sich, daß der Rückgang des Jahres 1914 im Jahre 1915 bereits wieder reichlich eingeholt worden ist, und zwar vor allem infolge der Steigerung der Goldgewinnung in Transvaal. Demnach hat hier eine Verminderung der Goldgewinnung durch den Mangel an Chemikalien auf die Dauer nicht Platz gegriffen. An Stelle von Cyankalium dürfte man vorzugsweise mit Cyannatrium gearbeitet haben, was natürlich in diesem Falle die gleichen Arbeitsweisen bedingt.

Über die Gewinnung des Silbers, das ja als Münzmetall in den letzten Jahren erheblich an Bedeutung verloren hat, liegen gleich aus-

[1]) Über die wirtschaftlichen Beziehungen der Metallindustrie zur Kriegswirtschaft in den ersten Monaten s. auch die Schrift von E. Nasse, Krieg und Metallindustrie. Berlin, L. Simion Nachf., in der Sammlung „Krieg und Volkswirtschaft", 1915.

führliche Nachweise zurzeit noch nicht vor. Eine Knappheit an Silber ist aber auch in den Ländern, deren Eigenproduktion verhältnismäßig gering ist, nicht zu befürchten. Der industrielle Bedarf an diesem Metall ist außerdem nicht sehr groß, und z. B. auch in Deutschland ohne Schwierigkeiten durch eigene Produktion zu beschaffen.

Von besonderer Bedeutung ist aber für die Kriegsführung die Beschaffung ausreichender Mengen von Kupfer. Nach einer Statistik des Newyorker Engineering and Mining Journal stellt sich die Kupfergewinnung der Welt im Jahre 1915 im Vergleich mit der Gewinnung der drei vorhergehenden Jahre wie folgt:

	1912 t	1913 t	1914 t	1915 t
Vereinigte Staaten	563 260	555 990	525 529	646 212
Mexiko	37 667	55 323	36 337	30 969
Kanada	34 213	34 880	34 027	47 202
Kuba	4 393	3 381	6 251	8 836
Australien	47 772	47 325	37 592	32 512
Peru	26 483	25 487	23 647	32 410
Chile	39 204	39 434	40 876	47 442
Bolivien	4 681	3 658	1 306	3 000
Japan	62 486	73 152	72 838	75 000
Rußland	33 550	34 316	31 938	16 000
Deutschland	24 303	25 308	30 480	35 000
Afrika	16 632	22 870	24 135	27 000
Spanien und Portugal	59 873	54 696	37 099	95 000
Andere Länder	29 555	27 158	25 176	25 000
Zusammen	1 020 022	1 056 978	923 888	1 061 283

Auch beim Kupfer ist im Jahre 1914 ein wesentlicher Rückgang der Produktion zu verzeichnen, der im folgenden Jahre aber bereits wieder vollständig eingeholt worden ist. In der Statistik erscheint besonders bemerkenswert die Zunahme der Produktion in den Vereinigten Staaten, in Spanien und Portugal sowie in Kanada. Die Zahlen für die deutsche Produktion, die etwa zwei- bis dreimal so groß ist wie in Friedenszeiten, sind viel zu niedrig geschätzt. Die deutsche Produktion aus einheimischen Erzen ist zwar nur schwer über ein gewisses Maß hinaus steigerungsfähig, aber es muß berücksichtigt werden, daß im Kriege sehr erhebliche Mengen von Kupferlegierungen, wie Messing, Bronzen und vor allem viel Altmaterial wieder in reines Kupfer übergeführt worden sind. Die bestehenden Raffinationsanlagen sind jedenfalls in Deutschland erheblich erweitert worden und

durch eine Reihe neuer Anlagen ergänzt worden. Beachtenswert bleibt aber auch die Tatsache, daß Deutschland im Laufe der langen Friedenszeit einen sehr beträchtlichen mobilen und immobilen Kupfervorrat angesammelt hat, der selbst bei einer längeren Kriegsdauer für die Bedürfnisse des Heeres ausreicht.

Zur Sicherung des mobilen Kupfervorrates und zur Beschaffung der übrigen Metalle, deren Produktion vor dem Kriege durch ausländische Zufuhr ergänzt werden mußte, wurden schon frühzeitig verschiedene Maßnahmen getroffen. Bereits am 31. Januar 1915 erfolgte die Verfügung über Bestandsmeldung und Beschlagnahme von Kupfer, Nickel, Zinn, Aluminium, Antimon und Hartblei unverarbeitet, vorgearbeitet, roh oder in Legierungen, bei Nickel auch in Fertigfabrikaten. Durch weitere Verfügungen wurde dann auch die Verbrauchsregelung dieser sogenannten „Sparmetalle" in die Wege geleitet, wodurch auch eine Mobilisierung der zurzeit noch immobilen Metallvorräte, die Ablieferung von fertigen, gebrauchten und ungebrauchten Haushaltungsgegenständen geregelt wurde. Die hierzu notwendige Organisation schloß sich im wesentlichen an die Kriegsrohstoffabteilung des Kgl. Kriegsministeriums Abteilung Metalle an.

Aber nicht nur mit der Mobilisierung der Metallvorräte, sondern auch mit dem Ersatz von Metallen, die nur in geringerer Menge zur Verfügung standen, durch Metalle, deren Produktionsmöglichkeit unbegrenzt erschien, hat man sich mit Erfolg beschäftigt. Um diese Aufgabe lösen zu können, erfolgte eine eingehende Prüfung der wichtigsten Materialkonstanten der verschiedenen technischen Metalle, die als Kupferersatz in Betracht kommen konnten.

Materialkonstanten.

	Kupfer	Aluminium	Eisen	Stahl	Zink
Festigkeit kg/qmm	25,40	25	40	80	15
Leitfähigkeit	57	34,8	7,9	4,9	17
Spezifischer Widerstand	0,0175	0,029	0,126	0,204	0,059
Spezifisches Gewicht	8,9	1,7	7,7	7,9	7,2
Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit	0,004	0,0037	0,0046	0,0046	0,00365

Durch eingehende Versuche ist es vor allem auch gelungen, auf verschiedenen Gebieten der Elektrotechnik das Kupfer durch die oben genannten, vorher allerdings noch besonders bearbeiteten Metalle zu ersetzen und dadurch den Kupferverbrauch erheblich zu vermindern [1]).

[1]) Vgl. besonders Elektrotechn. Z. 1914, S. 1109, 1122, 1132 u. 1915, 9, 44, 117, 128, 305, 502, 517.

Über die Eisenindustrie Deutschlands läßt sich sagen, daß sie im Kriege mit aller Anspannung gearbeitet hat, um vom September 1914 ab ihre Produktion, die zu Beginn des Krieges fast auf ein Drittel der Friedensproduktion gefallen war, verhältnismäßig schnell wieder zu erhöhen.

Aus der folgenden Tabelle ergibt sich alles Nähere über die deutsche Roheisenproduktion in den einzelnen Monaten seit 1910 in Tonnen.

	1910	1911	1912	1913	1914	1915
Januar . . .	1177574	1322568	1386855	1611345	1566505	874133
Februar . . .	1091351	1180992	1338495	1493877	1445511	803623
März	1250184	1323998	1447505	1629463	1602896	938438
April	1202117	1287251	1452765	1588701	1534429	938679
Mai	1261735	1314111	1493519	1643069	1607193	985968
Juni	1219071	1264852	1454018	1609748	1531313	993496
Juli	1228316	1291962	1517097	1648818	1564345	1047503
August . . .	1259704	1286158	1549869	1640016	586661	1050610
September . .	1232477	1251558	1553108	1590849	580097	1034124
Oktober . . .	1291379	1336797	1569730	1653051	729822	1076343
November . .	1272338	1325589	1538567	1588985	788956	1019122
Dezember . .	1307084	1392539	1567386	1611250	854186	1029144
Jahressumme	14700000	15580000	17868909	19309172	14389547	11790199

Auch die Rohstahlindustrie hat eine ähnliche Entwickelung während des Krieges aufzuweisen; nur hat sich auf diesem Gebiete die Erholung noch schneller geltend gemacht als beim Roheisen, wie die Zahlen für die beiden Jahre 1914 und 1915 erkennen lassen.

	Rohstahlerzeugung in 1000 t	
	1914	1915
Januar	1583	962
Februar	1458	946
März	1597	1098
April	1487	1012
Mai	1588	1020
Juni	1557	1080
Juli	1627	1138
August	566	1158
September	663	1174
Oktober	900	1215
November	900	1192
Dezember	941	1162

Von Interesse sind auch die Angaben über die österreichisch-ungarische Eisen- und Stahlindustrie im Jahre 1915 (in t).

Erzeugung an:

	Bessemerstahl	Thomasstahl	Martinstahl in Ingots und Stahlformguß
Österreichische Werke	492	241 045	1 672 766
Ungarische Werke	153	—	679 024
Bosnische Werke	—	—	19 157
Zusammen	645	241 045	2 370 947

	Puddel-		Tiegelstahl	Elektrostahl
	eisen	stahl		
Österreichische Werke	4 715	11 514	25 530	22 740
Ungarische Werke	7 314	—	621	1 155
Bosnische Werke	—	—	—	—
Zusammen	12 029	11 514	26 151	23 895

Die gesamte Stahlerzeugung stellte sich sonach bei den österreichischen Werken auf 1978802 t, bei den ungarischen auf 688267 t, bei den bosnischen auf 19157 t, so daß die Produktion der Monarchie 2686226 t betrug. — Gegenüber 1914 hat die Erzeugung um 495467 t zugenommen. Aber auch die Stahlproduktion des Friedensjahres 1913, die 2682619 t betragen hatte, erscheint durch die Erzeugung des Jahres 1915 um rund 3600 t übertroffen.

Über die Eisenindustrie in den verschiedenen Ländern im Kriege liegen besonders eingehende Schilderungen von Dr. E. Schrödter vor, der auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute hierüber berichtet hat[1]). Auch im ersten Teil der Schrift von K. Baritsch, „Deutsche Industrien und der Krieg", ist über die Rohstoffe und Erzeugnisse der Eisenindustrie im Kriege, sowie über die frühere Entwickelung viel Material enthalten[2]). Über die außerordentliche Steigerung in der amerikanischen Roheisengewinnung, die ebenfalls infolge des Krieges wieder sehr schnell zugenommen hat, gibt die folgende Tabelle Auskunft.

[1]) Kriegshefte a. d. Industriegebiete 8. Essen a. R., Baedeker, 1915. — [2]) Hamburg, Boysen u. Maasch, 1915/16.

Roheisenerzeugung der Vereinigten Staaten[1]).

	Insgesamt t	Arbeitstäglich t
November 1914	1 542 609	51 421
Dezember	1 540 004	49 678
Januar 1915	1 627 044	52 486
Februar	1 701 567	60 770
März	2 096 855	67 640
April	2 150 358	71 679
Mai	2 299 690	74 183
Juni	2 418 920	80 631
Juli	2 604 435	84 014
August	2 824 121	91 101
September	2 898 202	96 516
Oktober	2 175 499	102 435

Die Frage der Eisenerzversorgung Deutschlands ist jedenfalls trotz der Abschneidung der Zufuhren aus Spanien, Algier und anderen überseeischen Ländern durch die erhöhte Produktion in den deutschen Erzgebieten und durch die Ausnutzung der in den besetzten Gebieten von Belgien, Nordfrankreich und Polen befindlichen Erzlager als gesichert zu bezeichnen.

Sehr günstig steht Deutschland ferner auch in bezug auf die Zinkversorgung da, wo ebenfalls mit der steigenden Verwendungsmöglichkeit dieses Metalls in der für den Heeresbedarf arbeitenden Industrie und in der elektrischen Industrie viel reines Zink und zur Herstellung von Geräten aller Art jetzt auch viel verzinktes Eisen benutzt wird. Hingegen hat sich eine Zinkknappheit vor allem in England und in den Ländern des Vierverbandes bemerkbar gemacht. Für diese Industrie dürfte in Zukunft auch die definitive Regelung der australischen Erzkontrakte Bedeutung besitzen, wo die englische Regierung durch die Verwaltung von Australien eine Aufhebung der deutschen Erzkontrakte im Kriege durchgesetzt hat. Die australischen Zinkerze werden daher jetzt nach England geschafft, um dort verhüttet zu werden. Angeblich hat die englische Produktion, die früher ganz unbedeutend war, neuerdings eine erhebliche Steigerung erfahren. Jedenfalls sind die Zinkpreise in England und auch im neutralen Ausland um mehr als das Doppelte höher als in Deutschland, wo in Oberschlesien wie im Rheinland eine wesentliche Ausdehnung der Produktion stattgefunden hat.

Wie stark auch bei anderen Metallen die Preiserhöhung in England sich geltend gemacht hat, zeigt die folgende Tabelle.

[1]) Nach „The Iron Age", 4. November 1915, S. 1072/73.

Metallpreise in England seit Kriegsausbruch.

	Tonnenpreis für Ende Juli 1914			Gegenwärtiger annähernder Preis (Ende 1915)		Steigerung seit Juli 1914		
	Pfd.	sh	p	Pfd.	sh	Pfd.	sh	p
Kupfer	59	15	0	104	0	44	5	0
Blei	19	5	0	32	15	13	10	0
Zinn	141	17	6	179	10	37	12	6
Eisen	2	11	6	4	14	2	2	6

Weniger günstig für Deutschland liegen die Verhältnisse auf dem Gebiete des Nickels, dessen ergiebige Fundstätten ja vor allem im feindlichen Auslande bzw. in den Kolonien liegen[1]), wo man sich aber schließlich auch auf verschiedene Weise gut zu helfen gewußt hat. Vor allem hat sich infolge der höheren Preise ein verstärkter Abbau von deutschen Nickelerzen als lohnend erwiesen, die bisher fast gänzlich vernachlässigt worden sind, und ferner hat man verschiedene Nickellegierungen wieder im Großbetrieb auf Nickel verarbeitet, während früher derartige Versuche nur im Laboratorium zur Ausführung kamen.

Auch Altzinn und Zinnlegierungen hat man in ähnlicher Weise verarbeitet und soweit als möglich auch das Zinn durch andere Metalle ersetzt. Eigene Zinnerze besitzt Deutschland ja leider nur verhältnismäßig wenig (Zinnwald im Sächsischen Erzgebirge), dafür sind aber große Bestände vorhanden.

Das Aluminium läßt sich, wie man gefunden hat, nicht nur aus französischen Bauxiten, sondern auch aus deutschen, österreichischen und ungarischen Rohmaterialien ohne Schwierigkeit erhalten. Die Verarbeitung dieser Materialien auf Aluminium und Aluminiumsalze dürfte auf die Dauer einen Teil der französischen Bauxiteinfuhr auch nach dem Kriege entbehrlich machen.

Auch die Bleiproduktion Deutschlands in Rheinland und Oberschlesien hat erheblich zugenommen. Auch hier herrscht auf dem Weltmarkt eine große Knappheit, die in verschiedenen neutralen Nachbarländern Deutschlands die Preise um ein Mehrfaches gesteigert hat.

Antimon steht an Bedeutung hinter den bereits genannten Metallen sehr zurück. Trotzdem genügende Vorräte vorhanden sind, sucht man das Metall nach Möglichkeit in verschiedenen Legierungen durch andere Kombinationen zu ersetzen.

---

[1]) Näheres über das Nickel im Kriege s. in „Engineering“ 1915, S. 614.

Über die sonstigen Metalle, Mangan, Chrom, Wolfram usw., deren Verbindungen in der chemischen Technik und zum Teil auch als Zusätze in der Stahlindustrie eine gewisse Rolle spielen, ist weniger bekannt geworden. Zum Teil finden sich die Erze, aus denen diese Metalle hergestellt werden müssen, im feindlichen Ausland, so daß eine gewisse Knappheit herrscht, der man aber ebenfalls nicht ohne Erfolg durch neue technische Erfindungen entgegenzutreten imstande gewesen ist. Einzelheiten hierüber sind aber bisher noch nicht näher bekannt gegeben worden.

Aus der notgedrungen sehr knappen Darstellung[1]) ergibt sich demnach, daß in Deutschland auch auf dem Gebiete der Metalle eine wissenschaftlich begründete Ersatzwirtschaft im Kriege eingerichtet worden ist, aus der sicherlich mancherlei in die zukünftige Friedenswirtschaft übernommen werden wird.

---

[1]) Näheres siehe in „Stahl u. Eisen", „Engineering" und „Newyork Engineering" and „Mining Journal" in den Jahrgängen 1914/1915.

Anorganisch-chemische Grossindustrie.

Von

Hermann Grossmann.

Biographisches. Am 4. April 1915 starb im Alter von 82 Jahren der durch seine technischen Arbeiten auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Großindustrie bahnbrechende englische Chemiker James Hargreaves. Schon im Alter von 22 Jahren beschäftigte er sich mit einem wichtigen technischen Problem, das seinerzeit eine sehr große Bedeutung gehabt hat, nämlich mit der Gewinnung des Schwefels aus dem Rückstand der Leblancsodafabrikation. Dabei besaß er anfangs nur eine bescheidene chemische Bildung, die er sich im Hause seines als Apotheker tätigen Vaters angeeignet hatte. Die erwähnten Versuche, an deren Ausarbeitung auch der Industrielle Gossage tätig teilgenommen hat, führten erst viel später, nach etwa 30 Jahren, zu einem wirtschaftlichen Erfolge. Am bekanntesten ist unter seinen zahlreichen Arbeiten jenes nach ihm genannte Verfahren geworden, das eine Darstellung von Salzsäure und Sulfat aus Schwefeldioxyd und Kochsalz unter Umgehung einer vorherigen Gewinnung von Schwefelsäure betrifft. Zur technischen Ausgestaltung dieses Verfahrens, das zuerst in Widnes in einem Versuchsbetrieb der später zum Konzern der United Alcali Works gehörigen Atlas Saltkake and Bleaching Powder Works 1873 ausprobiert wurde, verband er sich mit Thomas Robinson, so daß jenes auch in Deutschland ausgeführte Verfahren häufig auch als Hargreaves- und Robinson-Prozeß erwähnt wird. Zur Ausarbeitung eines Verfahrens, bei dem wässerige Lösungen von Chloralkalien der Elektrolyse unterworfen werden, verband er sich mit dem Chemiker Bird zur Konstruktion der bekannten Hargreaves-Bird-Zelle, die ebenfalls viel Verbreitung in der Technik gefunden hat. Zuerst wurde nach diesem Verfahren in einer Fabrik zu Middlewich gearbeitet, die später von den bedeutenden Electro-Bleach and Bye-Products Ltd. über-

nommen wurde, an deren Entwickelung Hargreaves ebenfalls in leitender Stellung teilgenommen hat.

Hargreaves kann in gewisser Weise als der Typus jenes zähen und geduldig forschenden Engländertums aus der Zeit angesehen werden, wo England auf dem Gebiete der chemischen Großindustrie noch eine beherrschende Stellung eingenommen hatte und der Wettbewerb anderer Länder in Europa und Amerika noch verhältnismäßig wenig in die Erscheinung getreten war.

Der Krieg und die anorganisch-chemische Großindustrie.

Allgemeines. Die anorganisch-chemische Großindustrie gehört zu denjenigen Zweigen der Technik, die durch den Krieg in technischer wie in wirtschaftlicher Beziehung aufs stärkste in Mitleidenschaft gezogen sind. Unter Schwierigkeiten in der Beschaffung notwendiger Rohmaterialien und Fabrikate der chemischen Großindustrie haben begreiflicherweise alle Länder zu leiden gehabt, wenn auch im einzelnen die Verhältnisse bei den verschiedenen kriegsführenden und neutralen Ländern weitgehende Verschiedenheiten aufweisen. Unter diesen Umständen ist es begreiflich, daß der folgende Bericht über die Fortschritte in der anorganisch-chemischen Großindustrie kein abgeschlossenes und noch weniger ein vollständiges Bild von den technischen Bestrebungen aller Länder mit hochentwickelter Industrie zu geben vermag, umsomehr, als aus verständlichen Gründen eine eingehende Darlegung mancher wichtiger Arbeiten der deutschen Industrie nicht erfolgen kann, und außerdem auch das statistische Material im Kriege als verhältnismäßig spärlich bezeichnet werden muß. Trotzdem wäre es völlig falsch, die Jahre des Weltkrieges als unerheblich für die Entwickelung wichtiger Zweige der anorganisch-chemischen Großindustrie zu bezeichnen. Die steigenden Bedürfnisse für viele Produkte dieser Industrie und vielfach auch die Furcht vor einer Erschöpfung der Vorräte haben in verschiedenen Ländern in geradezu überraschender Weise den Erfindungsgeist geweckt, und manche Verfahren, die im Frieden bei ungehinderter Zufuhr von Rohmaterialien wirtschaftlich nicht in Frage kommen konnten oder nur verhältnismäßig geringe Bedeutung besaßen, konnten im Kriege, wo das Preismoment niemals eine ausschlaggebende Bedeutung beanspruchen durfte, zum Teil sogar in sehr großem Maßstabe ausgeführt werden.

Die Entwickelung der einzelnen Industriezweige ist ähnlich wie bei den früheren Darstellungen beschrieben worden. Nur ist der in den letzten Berichten nicht berücksichtigte Abschnitt „Kalisalze“ wegen seiner großen technischen und wirtschaftlichen Bedeutung neu eingefügt worden.

Schwefel und Schwefelsäure. Die sizilianische Schwefelindustrie ist durch den Krieg in eine außerordentlich schwierige Lage gekommen, da einmal seit Ende Mai die Schwefelversendungen nach Deutschland ganz ins Stocken gerieten, und da ferner infolge der immer stärker einsetzenden militärischen Einberufungen und jener für das ganze italienische Wirtschaftsleben so verhängnisvollen Steigerung der Kohlenpreise der Betrieb vieler sizilianischer Gruben als unrentabel aufgegeben werden mußte. Der Schwefelverbrauch in den mit Deutschland im Kriege befindlichen Ländern konnte für diese Ausfälle keinen Ersatz bieten, und so dürfte die italienische Schwefelindustrie bei längerer Kriegsdauer noch recht trüben Tagen entgegengehen, umsomehr, als die technisch weit höher stehende amerikanische Konkurrenz unter der verhängnisvollen Einwirkung des Krieges weniger Einbußen erlitten haben dürfte. Auch die japanische Schwefelindustrie hat sich im Kriege durchaus günstig entwickelt, und mit ihr dürfte daher in der Zukunft als Konkurrenz auf dem Weltmarkt weit stärker als vorher gerechnet werden müssen. Nicht ausgeschlossen erscheint aber auch die Möglichkeit, daß die deutsche Schwefelersatzproduktion durch die staatlich unterstützte „Gesellschaft für private Schwefelwirtschaft" infolge des Krieges und über den Krieg hinaus den Bezug von Schwefel und von Schwefelerzen bis zu einem gewissen Grade einschränken dürfte. (Beschaffung von Schwefel und Schwefelverbindungen aus einheimischen Rohstoffen, wie Gips, Kieserit, deutsche Kiese, s. w. u.).

Die Schwefelsäureindustrie Deutschlands, deren Produktion man im Jahre 1913 auf etwa 1,7 Mill. Tonnen veranschlagt hat, ist natürlich auch durch den Krieg in sehr weitgehender Weise beeinflußt worden. Wie O. N. Witt in seinem Aufsatz über „Die deutsche chemische Industrie und der Krieg [1])" mit Recht hervorgehoben hat, hatte sich die deutsche Schwefelsäureindustrie im wesentlichen auf die Verarbeitung spanischer und portugiesischer Schwefelkiese eingerichtet, deren Bezug nach Ausbruch des Krieges fast unmöglich wurde, da Pyrite und Schwefel stets zu den ausgesprochenen Bannwaren gerechnet worden sind. Im Jahre 1913, dem letzten Jahr, über das eingehende statistische Nachweise vorliegen, führte Deutschland 10,24 Mill. Doppelzentner Pyrite im Werte von 23,14 Mill. Mark ein. Hiervon entfielen 8,53 Mill. Doppelzentner auf Spanien, rund $^1/_2$ Mill. Doppelzentner auf Portugal und etwas weniger als $^1/_2$ Mill. Doppelzentner auf Norwegen. Die steigende Bedeutung der norwegischen Kiesvorkommen für die deutsche Schwefelsäureindustrie geht aus der Tatsache hervor, daß im Jahre 1910 erst 7500 Doppelzentner, 1911 dagegen bereits 211 000 Doppelzentner

[1]) Chem.-Ztg. 1914, S. 1117.

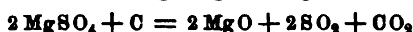
Pyrite aus Norwegen eingeführt wurden, so daß man wohl annehmen darf, daß jedes Pyritvorkommen trotz etwas größerer Schwierigkeiten, die der Verarbeitung dieser Kiese entgegenstehen, mit der Zeit für den deutschen Markt von immer größerer Bedeutung werden dürfte. Gegenüber den Pyriten tritt die Einfuhr von Schwefel selbst mit 467000 Doppelzentner im Jahre 1913 und einem Wert von 5,14 Mill. Mark, wovon mehr als $^3/_4$ auf Italien entfiel, sehr zurück. Man darf wohl mit Recht annehmen, daß in den ersten Monaten die in Deutschland an verschiedenen Stellen lagernden sehr erheblichen Vorräte an Schwefel und an Pyriten über die ersten Schwierigkeiten hinweggeholfen haben. Immerhin erwies es sich doch bald als notwendig, dem Problem der Schwefelsäurebeschaffung die größte Aufmerksamkeit zuzuwenden, was übrigens neuerdings auch in England der Fall gewesen ist, wo man kürzlich sogar infolge des Mangels an Schiffstonnage trotz der angeblichen Beherrschung der Meere zur Verhinderung eines dauernden Steigens der Schwefelsäurepreise genötigt gewesen ist, Höchstpreise für technische Schwefelsäure einzuführen[1]).

Deutschland selbst besitzt in verschiedenen inländischen Schwefelkiesvorkommen, unter denen die Lager von Meggen in Westfalen am bekanntesten und wichtigsten sind, eine keineswegs unbeträchtliche Menge an Rohmaterialien für die Schwefelsäureindustrie, wozu noch verschiedene andere Schwefelerze wie Zinkblende, Bleiglanz usw. zu rechnen sind, deren Produktion im Laufe des Krieges ebenfalls stark zugenommen hat. Zum Ersatz der fehlenden Pyriteinfuhr aus dem Auslande erwies es sich aber auch noch als notwendig, andere schwefelhaltige Rohmaterialien mit heranzuziehen, die man in Friedenszeiten bei billigen Pyritpreisen weniger zu beachten Veranlassung hatte, obwohl es auch schon früher nicht an Versuchen gefehlt hat, diese Rohstoffe, vor allem Magnesium- und Calciumsulfat zur Gewinnung von Schwefelsäure und Sulfaten heranzuziehen.

Deutschland besitzt bekanntlich außerordentlich ausgedehnte Gipslager und verfügt ferner in seinen zahlreichen Kaliwerken über sehr große Mengen an Magnesiumsulfat, das zum Teil selbständig im Bergbaubetrieb als Kieserit gewonnen wird, zum Teil aber auch als Nebenprodukt bei der Rohsalzverarbeitung abfällt. Aus beiden Verbindungen kann nun, wie lange bekannt ist, die Schwefelsäure bei hohen Temperaturen ausgetrieben werden, während Magnesia und Kalk zurückbleiben. Da zur Ausführung dieser Reaktionen eine sehr hohe Temperatur erforderlich ist, die einmal das Retortenmaterial zu stark beanspruchen und ferner den Zerfall der Schwefelsäure in schweflige

[1]) Chemical Trade Journ. 1916, p. 159.

Säure und Sauerstoff herbeiführen würde, so hat man schon früher mit Erfolg versucht, durch den Zusatz von Kohle die Reaktionstemperatur herabzusetzen. Schon 1881 hatte Precht[1]) in einer Arbeit über die Darstellung von Magnesia aus Kieserit gezeigt, daß man beim Glühen von Kieserit mit einer geringen Menge Kohle nach der Gleichung



$$2\,MgSO_4 + C = 2\,MgO + 2\,SO_2 + CO_2$$

eine für die Stahlerzeugung brauchbare Magnesia erhalten kann, und schon damals hatte er darauf hingewiesen, daß die Rentabilität dieses Verfahrens hauptsächlich von dem Preise des Kieserits abhängig sei. Zu dieser Zeit war der Kieserit im wesentlichen nur in größeren Mengen in der Gegend von Staßfurt zu erhalten, während jetzt ohne Schwierigkeit sehr große Mengen in verschiedenen Gegenden Deutschlands zur Verfügung stehen. Nach einer neueren Arbeit von H. Precht über die Verwendung des Kieserits und Gipses zur Darstellung von Schwefelsäure[2]), sind zur Schwefelsäuregewinnung aus Kieserit keine umfangreichen Anlagen notwendig, denn es handelt sich dabei nur um den Bau von Muffelöfen oder Retortenöfen und um die Verbindung dieser Öfen mit den Schwefelsäurekammern durch eiserne Rohrleitungen, ev. auch noch um die Einschaltung von Waschapparaten zur Kondensation der Salzsäure, die aus technischem, geringe Mengen Chlornatrium enthaltendem, Kieserit entsteht. Für andere Länder kommt ein solches Verfahren überhaupt kaum in Betracht, weil der Kieserit zu so billigen Preisen wie in Deutschland anderswo als Rohmaterial überhaupt nicht zu erhalten ist.

Schwieriger als die Herstellung der Schwefelsäure aus Kieserit stellt sich die Verarbeitung des Gipses. Diese Fabrikation zerfällt im wesentlichen in zwei Hauptteile. 1. Darstellung von Schwefelcalcium, durch Glühen von Gips in reduzierendem Feuer, und 2. Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefelcalcium. Der erste Prozeß, der eine ziemlich hohe Temperatur erfordert, dürfte durch Zusatz passend ausgewählter feuerbeständiger Materialien in Analogie zur Reduktion des Schwerspats durchgeführt werden können. Für die Verarbeitung des erhaltenen Schwefelcalciums liegen aber bereits ältere Verfahren vor, da diese Aufgabe seinerzeit bei der Verarbeitung der Sodarückstände mehrfach in Angriff genommen worden ist. Nach einem Verfahren von Schaffner und Hellbig aus dem Jahre 1878, läßt sich fast sämtlicher Schwefel durch Zersetzung des Schwefelcalciums in Form von Schwefelwasserstoff gewinnen, der dann weiter zu schwefliger Säure verbrannt werden kann, die ihrerseits in die Bleikammern geleitet, Schwefelsäure ergibt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



$$CaS + MgCl_2 + H_2O = CaCl_2 + MgO + H_2S.$$

[1]) Die Chemische Industrie 1881, S. 350. — [2]) Kali 9 (1915), S. 295—298.

Dieses scheinbar so einfache Verfahren hat in Deutschland anfangs der 80er Jahre keine Rolle zu spielen vermocht, während man in England vorübergehend nach einem etwas modifizierten Verfahren von Chance und Claus die Zersetzung des Schwefelcalciums mit Kohlensäure an Stelle des zuerst benutzten Chlormagnesiums in mehreren Fabriken ausgeführt hat. Mit der dauernden Zurückdrängung der Leblanc-Sodaindustrie verlor aber auch dieses Verfahren von Jahr zu Jahr immer mehr an Bedeutung, nachdem es sich herausstellte, daß auch bei zweckmäßiger Ausnutzung aller Nebenprodukte auf die Dauer ein Kampf mit der leistungsfähigeren Ammoniaksodaindustrie unmöglich war. Die Einwirkung der Kohlensäure auf Schwefelcalcium verläuft zuerst nach der Gleichung:



$$2\,CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + Ca(SH)_2,$$

so daß zunächst kein Schwefelwasserstoff frei wird. Erst bei Einwirkung von überschüssiger Kohlensäure entsteht Schwefelwasserstoff:



$$Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2\,H_2S.$$

Man kann natürlich auch aus dem Schwefelwasserstoff elementaren Schwefel herstellen, indem man eine berechnete Menge Luft bei Gegenwart von Raseneisenerz oder Bauxit auf schwache Rotglut erhitzt, wobei eine ziemlich glatte Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Wasserdampf und Schwefel erfolgt:



$$H_2S + O = H_2O + S.$$

Es erscheint technisch durchaus nicht ausgeschlossen, daß man auch im Frieden, angemessene Preise und einen starken Bedarf vorausgesetzt, imstande sein wird, einen Teil des deutschen Schwefelsäurebedarfs aus inländischen Rohstoffen herzustellen, ohne daß man deshalb wohl allgemein darauf verzichten wird, die bisher verwandten ausländischen Rohstoffe zur Deckung des normalen großen Bedarfs mit heranzuziehen. An Stelle von Chlormagnesium kann man übrigens auch mit gutem Erfolge die chlormagnesiumreichen Kaliendlaugen benutzen, deren Einstandspreis bei ermäßigten Frachttarifen sich natürlich ganz besonders billig stellt.

Gips läßt sich aber nicht nur zur Herstellung von Schwefelsäure verwenden, sondern auch zur Herstellung von schwefelsauren Salzen, vor allem von schwefelsaurem Ammoniak. Über diese wichtige Verwendung des Gipses hat neuerdings besonders die Badische Anilin- und Sodafabrik gearbeitet und in zahlreichen Patenten mehrere Wege zur Ausnutzung der Umsetzungsreaktion zwischen Ammoniumkarbonat und Gips geschildert [1]). Die Reaktion selbst ist ja schon sehr lange

[1]) D. R.-P. Nr. 70833—70834.

bekannt, aber bisher verursachte die Trennung des sehr feinpulverigen Kalkschlammes von der Sulfatlösung große Schwierigkeiten, die man erst neuerdings durch die Konstruktion von besonders brauchbaren Tauchsaugfiltern, wie sie bei der Goldextraktion benutzt werden, hat überwinden können. Mit Hilfe dieser Vorrichtungen gelingt es aber ohne Schwierigkeit, die Trennung von Niederschlag und Lösung zu bewirken, und dadurch das bisher noch niemals in größerem Maßstab durchgeführte Gipsverfahren wirklich lebensfähig zu machen. Die Umsatzreaktion erfordert aber anscheinend auch eine sehr sorgfältige technische Leitung des Prozesses, deren Einzelheiten hier nicht näher zu erörtern sind. Auch die Patentschrift läßt begreiflicherweise manche technische Frage der Praxis dabei ungeklärt.

Das Verfahren besitzt für die Badische Anilin- und Sodafabrik, die eigene Gipsgruben in Württemberg erworben hat, eine besondere Bedeutung, weil es ihr gestattet, das nach dem für den technischen Großbetrieb von ihr ausgebauten Haberschen Verfahren erhaltene synthetische Ammoniak über das Ammoniumkarbonat in Ammoniumsulfat überzuführen, ohne dazu die gegenwärtig immerhin doch teure Schwefelsäure zu benutzen. Auch dieses wichtige, ebenfalls in der Kriegszeit technisch noch mehr ausgebaute Verfahren läßt für die Zukunft eine größere Unabhängigkeit des deutschen Marktes in der Schwefelsäurefrage erhoffen.

Stickstoffverbindungen.

Die Industrie der Stickstoffverbindungen ist wegen ihrer großen Bedeutung für die Herstellung von Munition wie für die Landwirtschaft besonders stark vom Kriege in ihrer Entwickelung beeinflußt worden, und man darf wohl annehmen, daß auf diesem Gebiete geradezu grundlegende Veränderungen infolge des Krieges sich durchzusetzen begonnen haben.

Die Frage der Beschaffung von Chilisalpeter schied für die Zentralmächte seit dem Kriegsbeginn völlig aus, weshalb man sich gezwungen sah, unter allen Umständen ausreichende Mengen von geeigneten Ersatzstoffen zu beschaffen. In den Vereinigten Staaten dagegen und zum Teil auch in den Ländern des Vierverbandes mit Ausnahme Rußlands hat die technische Verwendung von Chilesalpeter eine ganz bedeutende Steigerung erfahren, während andererseits manche neutralen Gebiete unter starkem Mangel an Salpeter zu leiden hatten, weil die Kontrebandepolitik Englands eine ausreichende Versorgung dieser Länder verhinderte.

Die Entwickelung der chilenischen Salpeterindustrie im Kriege hat in besonders eingehender Darstellung A. Hartwig behandelt[1]), der

[1]) Z. f. angew. Chem. 28 (1915), Wirtschaftlicher Teil, S. 689—691.

auch über den Anteil der einzelnen Nationen an der chilenischen Salpeterindustrie in neuerer Zeit sehr interessante Angaben veröffentlicht hat. Im Jahre 1913 ergaben sich folgende Produktionszahlen der verschiedenen Gesellschaften in 1000 spanischen Quintals[1]):

Chilenische Gesellschaften	25 234
Englische „	21 875
Deutsche „	8 895
Spanische „	1 892
Österreichische „	592
Peruanische „	405
Nordamerikanische Gesellschaften . .	402
Französische Gesellschaften	234
	59 529

Noch bedeutsamer tritt die Stellung Deutschlands aus den folgenden Verschiffungszahlen (in 1000 Quintals) in den Jahren 1910 bis 1913 hervor.

Verschiffungen durch	1910	1911	1912	1913
Deutsche	19 351	23 559	22 362	20 407
Engländer	15 107	15 296	17 110	23 077
Nordamerikaner	12 307	10 269	10 265	11 613
Franzosen	4 093	4 038	4 244	4 285
Japaner	—	54	77	3
Chilenen usw.	23	22	110	143
	50 781	83 237	54 168	59 528

Von einer Monopolstellung Englands, von der man viel gesprochen hat, kann also keine Rede sein. Das deutsche Kapital ist an der chilenischen Salpeterindustrie einmal durch die vier Gesellschaften, A. B. Sloman, Deutsche Salpeterwerke, Gildemeister und Augusta Viktoria, die zusammen über ein Aktienkapital von 37,6 Mill. Mark und ein investiertes Kapital für Salpeterfelder, Maschinen usw. in Höhe von 95 Mill. Mark verfügen, ferner aber durch zahlreiche Rhederei-, Bank- und Handelsinteressen keineswegs mit unbedeutenden Kapitalien beteiligt. Der Einfluß des Krieges auf die chilenische Salpeterindustrie ergibt sich sehr deutlich aus den Halbjahrsausweisen von 1913 und 1914.

	1913 1000 Qu.	1914 1000 Qu.
Erstes Halbjahr	26 922	26 133
Zweites Halbjahr	32 607	14 006

[1]) 1 spanischer Quintal = 46 k.

Der Ausfall Deutschlands im Salpeterbezug, das vorher fast ein Drittel der Produktion aufgenommen hatte, trat auch deutlich in dem starken Rückgang der Produktion zutage und ebenso in der Tatsache, daß die Zahl der Werke von 130 vor dem Kriege auf 36 Anlagen Ende März 1915 zurückging. Durch die immer stärkeren Verschiffungen nach Amerika, wo die Ausdehnung des Weizenareals und die steigende Munitionsherstellung immer größere Mengen an Chilesalpeter erforderten, hob sich allmählich der Konsum, so daß Mitte August bereits wieder 75 Werke ihre Arbeit mit einer Monatsleistung von 3,7 Millionen Quintals aufnehmen konnten. Nur die dauernde Höhe der Seefrachten und jenes Moment der wirtschaftlichen Unsicherheit im Kriege haben eine weitere erhebliche Ausdehnung der Produktion bisher verhindern können. Die auch nach dem Kriege zu erwartende Teuerung auf dem Frachtenmarkt dürfte für die zukünftige technische und wirtschaftliche Entwickelung der neuen deutschen Stickstoffindustrie in den ersten Jahren sicherlich von großer Bedeutung sein.

Über die Luftsalpeterindustrie Norwegens ist im Kriege nur wenig bekannt geworden. Die Industrie, an der deutsches Kapital jetzt nur noch in geringerem Maße beteiligt ist, hat ihre Produktionsfähigkeit durch planmäßigen Ausbau der Rjukan-Werke ständig erweitert und dürfte gegenwärtig bereits wohl 100000 t Salpeter im Jahre herzustellen imstande sein. Nach Fertigstellung der gesamten Rjukan-Anlagen, womit man noch im Jahre 1916 rechnet, soll eine weitere Produktionssteigerung bis auf 150000 t im Jahre erfolgen. Für die Weltversorgung mit Nitraten wird aber Norwegen trotz alledem in der nächsten Zeit wohl nur eine verhältnismäßig geringe Bedeutung beanspruchen können, während die Herstellung von Nitriten für die Farbenfabrikation nach Beendigung des Krieges wieder stark zunehmen dürfte.

Wie weit die Salpetersäuregewinnung nach dem Birkeland-Eyde-Schönherr-Verfahren in Spanien fortgeschritten ist, und was aus den Plänen zur Ausnutzung der Wasserkräfte im Westen der Vereinigten Staaten oder in Japan, wovon mehrfach die Rede gewesen ist, schließlich geworden ist, läßt sich schwer beurteilen. Auch die Angaben über den weiteren Ausbau norwegischer Wasserkräfte durch englische und norwegische Gesellschaften, die außerhalb der Société Norvégienne de l'Azote stehen, lauten reichlich unbestimmt. Hier dürfte der Krieg wohl ebenfalls eine sehr lähmende Wirkung ausüben, umsomehr, als die Preisfrage für Salpeter und salpetersaure Salze nach dem Kriege noch ganz unklar erscheint. Für private Unternehmungen im neutralen Auslande spielen aber auch im Kriege diese Fragen naturgemäß eine entscheidende Rolle.

Die Erfindertätigkeit auf dem Gebiete der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen hat natürlich während des Krieges noch mehr als früher zugenommen. Für den Fernstehenden ist es unmöglich, aus der überaus umfangreichen Patentliteratur einen bestimmten Anhalt für die Bedeutung der einzelnen Verfahren zu gewinnen, weshalb hier auch darauf verzichtet sei, Einzelheiten dieser Patente besonders wiederzugeben [1]).

Wichtiger als diese technischen Einzelheiten erscheint aber gegenwärtig die Tatsache, daß man im Kriege auch mit Erfolg imstande gewesen ist, in Deutschland Salpetersäure nach dem Verfahren von Pauling, Häusser, Bender usw. in größeren Mengen herzustellen. Über das Häussersche Verfahren hat O. Dobbelstein einen eingehenden Bericht erstattet [2]). Danach erscheint es möglich zu sein, durch Explosion von stark komprimiertem Koksofengas mit Luft Salpetersäure aus dem entstehenden Stickstoffoxyd in günstiger Ausbeute zu erhalten, was allerdings von Haber in einem Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft bestritten worden ist [3]). Über die Ergebnisse der nach dem Häusserschen Verfahren arbeitenden Versuchsanlage auf der Zeche de Wendel ist dagegen noch nichts Näheres bekannt geworden. Sehr spärlich sind auch die Angaben über die seit vielen Jahren betriebenen Versuche der Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen, die in Chippis angeblich hochkonzentrierte Salpetersäure in größerem Umfang herstellt. Auch in Bodio in der Schweiz werden von der Nitrum A.-G. Salpetersäure und Nitrate hergestellt, während ähnliche Versuche in Italien und Frankreich anscheinend über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen sind. England steht bemerkenswerterweise auch auf diesem Gebiete der chemischen Industrie erheblich hinter anderen Nationen zurück, was man aber nicht ohne weiteres als einen Beweis technischer Rückständigkeit ansehen darf, weil England infolge seiner großen Stellung auf dem Salpetermarkt weniger Veranlassung hatte, derartige Industrien im wasserarmen Mutterlande zur Entwickelung zu bringen. In England hat man sogar gerade infolge der überreichlichen Verwendung des Chilesalpeters jetzt unter einer wahren Überproduktion an Natriumbisulfat zu leiden, zu deren Beseitigung geeignete Vorschläge zu machen man sogar öffentlich hat auffordern müssen.

---

[1]) Eine Aufzählung derartiger Patente mit Abbildungen und einzelnen Schraffierungen findet sich besonders in der eingehenden Schilderung der „Fortschritte der anorganischen Großindustrie in den Jahren 1913 und 1914" von B. Wäser, Chem.-Ztg. 1915 und im Bericht von V. Hölbling über die Fortschritte auf den Hauptplätzen der anorganisch-chemischen Großindustrie in der Zeitschrift „Die Chemische Industrie" 1915, Nr. 15—18. — [2]) Chem.-Ztg., Repert. 1913, S. 206. — [3]) Ibid., S. 584, siehe auch die Kontroverse ebenda, S. 635, 711, 769.

Die Gewinnung von Salpetersäure aus Ammoniak hat ebenfalls in einigen Ländern während des Krieges stark zugenommen. Die verschiedenen Verfahren, welche sich mit der technischen Durchführung dieser Reaktion beschäftigen, beruhen im Grunde auf den alten Versuchen von Kuhlmann (1879) und haben ebenfalls schon vor dem Kriege größere Aufmerksamkeit erregt. So hat O. Dieffenbach[1]) sehr eingehend vom wirtschaftlichen Standpunkt aus die Frage der Überführung des Ammoniaks in Salpetersäure bezw. in Ammoniumnitrat diskutiert. Seine wirtschaftlichen Ausführungen gelten natürlich nur für normale Friedenszeiten. Alle derartigen Rentabilitätsberechnungen, über die selten ein Einvernehmen zwischen verschiedenen kompetenten Beurteilern herrscht[2]), sind natürlich durch den Krieg vollkommen hinfällig geworden. Unter den Fabriken, welche sich eingehend, zum Teil seit Jahren, mit diesen Problemen beschäftigt haben, sind besonders zu nennen: die Badische Anilin- und Sodafabrik, die Höchster Farbenfabriken, der Österreichische Verein für chemische und metallurgische Industrie in Aussig, der sich besonders mit dem Problem der Überführung von aus Kalkstickstoff stammendem Ammoniak, das erst einer besonderen Reinigung unterworfen werden muß, beschäftigt hat; die Berlin-Anhaltische Stickstofffabrik, K. Kaiser[3]) usw. W. Kochmann hat über diese Fragen bereits vor dem Kriege eine Broschüre „Deutscher Salpeter" geschrieben, welche das Problem vom wirtschaftlichen Standpunkt, wenn auch in mancher Hinsicht etwas einseitig, behandelt[4]). Wenn es gelingen sollte, nach dem einen oder anderen Verfahren diese Reaktion mit Erfolg und zu billigen Preisen auch im Frieden durchzuführen, so wäre damit ebenfalls ein wichtiger Schritt zur Minderung der deutschen Abhängigkeit von dem chilenischen Salpetervorkommen gegeben.

Ammoniak. Die Gewinnung von Ammoniak in Deutschland ist im Kriege, wo es galt, die vorhandenen Vorräte an Nitraten allein der Munitionsherstellung vorzubehalten und neue Quellen für die Gewinnung von Salpetersäure aufzufinden, natürlich besonders wichtig geworden. Anfangs ging zwar die Ammoniakgewinnung in der Gasindustrie und in der Kokerei erheblich zurück, aber schon nach wenigen Monaten konnte man mit einer wesentlich vergrößerten Produktion rechnen, die inzwischen durch andere synthetische Verfahren noch wesentlich

[1]) Chem. Ind. 1914, S. 265. — [2]) Siehe hierüber besonders Uhde in Chem.-Ztg. 1914, S. 1015 und Donath in Chem. Ind. 1914, S. 513. — [3]) Siehe auch die Kontroverse in der Chem.-Ztg. 1916, S. 112. — [4]) Eine gute Übersicht bietet auch über die technischen Ergebnisse bis etwa zum Jahre 1913 die Broschüre von Donath und Indra: „Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure." Stuttgart 1913.

gesteigert worden ist. Das synthetische Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist auch im Kriege weiter technisch ausgebildet worden, wie aus zahlreichen neuen Patenten hervorgeht. Außerdem sind die Anlagen wesentlich vergrößert worden, so daß in der Tat bald mit einer ziemlich umfangreichen Produktion gerechnet werden dürfte. In der Denkschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik zum weiter unten besprochenen Gesetzentwurf eines Stickstoffhandelsmonopols findet sich die Angabe, daß man bereits im Jahre 1913 in Oppau bei Ludwigshafen eine große synthetische Ammoniakfabrik in Betrieb genommen hat. Die Resultate dieser für eine Jahresleistung von etwa 35000 t Ammonsulfat eingerichteten Erstanlage waren derartig günstig, daß noch im Herbst 1913 eine Erweiterung auf die vierfache Leistung in Angriff genommen werden konnte. Im Jahre 1915 heißt es dann etwa um die Mitte dieses Jahres, daß die Produktion binnen wenigen Monaten auf eine Jahresleistung von 150000 t schwefelsaures Ammoniak angewachsen sein werde. Da der Krieg eine weitere Vergrößerung veranlaßt hat, soll nach deren Durchführung schon im Jahre 1916 die Produktion auf 300000 t gesteigert werden können.

Wie weit diese Versprechungen in Erfüllung gegangen sind, läßt sich nicht übersehen. Tatsache ist jedenfalls, daß die Produktion der Ludwigshafener Fabrik sehr stark zugenommen hat, daß aber trotzdem kein Überfluß an schwefelsaurem Ammoniak, soweit die Privatindustrie in Frage kommt[1]), herrscht. Zum Schutz der Landwirtschaft gegen übertriebene Preissteigerungen wurden auch Höchstpreise festgesetzt. Schon jetzt aber beginnt man in England besonders vor der neuen synthetischen Ammoniakproduktion in Ludwigshafen die größten Befürchtungen für die Zukunft des englischen Sulfathandels zu hegen, der von der verstärkten deutschen Konkurrenz eine wesentliche Schmälerung seines Absatzes auf dem Weltmarkte erwartet[2]).

Eine moderne Darstellung der Ammoniakindustrie hat vor kurzem F. Muhlert in der Monographie „Die Industrie des Ammoniaks und der Cyanverbindungen“ gegeben, die in der Sammlung „Die chemische Technologie in Einzeldarstellungen“ bei O. Spamer in Leipzig 1915 erschienen ist. Sehr viel wertvolles technisches und wirtschaftliches Material enthält auch der Abschnitt „Ammoniak“ im zweiten Bande der neuen, von F. Ullmann herausgegebenen „Encyklopädie der technischen Chemie“. So schätzenswert derartige Werke als Nachschlagebücher an und für sich sind, so muß man doch stets berücksichtigen, daß sie im allgemeinen nur den Stand der Technik vor längerer oder kürzerer Zeit wiedergeben, und daß es vielfach sehr schwierig ist, sich

[1]) Vgl. die Denkschrift über wirtschaftliche Maßnahmen aus Anlaß des Krieges, Nachtrag VIII, S. 9. — [2]) Chem. Ind. 1915, S. 479.

an der Hand jener zahlreichen Angaben aus der technischen Literatur und aus den Patentberichten ein klares Bild zu machen. Treten aber so eigenartige wirtschaftliche Konstellationen ein, wie sie im Weltkriege besonders auf dem Gebiete der Stickstoffverbindungen zu beobachten gewesen sind, so werden unter Umständen auch die scheinbar sichersten Angaben über den Haufen geworfen. Verfahren, von denen man sich sehr viel versprochen hat, erweisen sich zeitweise als fast wertlos, was z. B. auch auf das Verfahren von Serpek zutreffen dürfte, während andere noch vor kurzer Zeit als nur wenig aussichtsreich angesehene Verfahren plötzlich zu ungeahnter Bedeutung gelangen. Bei der literarischen Behandlung der neueren Stickstoffindustrien hat man dies früher viel zu wenig beachtet, und so erklärt sich zum Teil auch der große Wirrwarr in den Anschauungen, der durch anscheinend möglichst vollständige Berichte in keiner Weise behoben werden kann. Im Gegenteil hat hier vielfach die absichtlich gefärbte Darstellung der Interessenten und die unübersehbare Patentliteratur geradezu verwirrend gewirkt.

Besonders gilt dies auch von allen Angaben über Kraft und Produktionskosten bei den verschiedenen miteinander um den Vorrang streitenden Verfahren. Die Angaben der Interessenten gehen hier stets auseinander.

Ganz besonders traten diese Erscheinungen bei der Behandlung des im März 1915 dem deutschen Reichstag vorgelegten Gesetzentwurf eines Stickstoffhandelsmonopols hervor, das bisher vonseiten der chemischen Industrie nur wenig Unterstützung erfahren hat. Wenn hier in aller Kürze auch auf diese noch schwebende Frage eingegangen wird, so geschieht dies, weil es keinem Zweifel unterliegen kann, daß die weitere technische Entwickelung der synthetischen Ammoniak-, Kalkstickstoff- und Salpeterindustrie in Deutschland und den Nachbarländern außerordentlich stark von der weiteren Ausgestaltung bzw. dem ganzen Schicksal dieses Gesetzentwurfes abhängen wird.

Die meist nicht für die breite Öffentlichkeit bestimmte, ziemlich umfangreiche Literatur über diesen Gesetzentwurf kann auch an dieser Stelle nicht eingehend besprochen werden[1]). Nur sei in aller Kürze auf den Standpunkt eingegangen, den die berufene Vertretung der deutschen chemischen Industrie, der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, eingenommen hat[2]). Nach dem Gesetzentwurf sollte der Bundesrat ermächtigt werden, für die Zeit bis

[1]) Ein Auszug aus dieser Literatur findet sich in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, wirtschaftl. Teil, S. 269, 485 u. 486. — [2]) Siehe die Denkschrift des Vereins an den Reichstag in Chem. Ind. 1915, S. 289 u. C. A. v. Martius ibid., S. 525.

zum 31. März 1922 für die a) anorganischen stickstoffhaltigen Mineralien, b) aus Naturerzeugnissen sowie aus Stickstoff primär herstellbaren künstlichen Stickstoffverbindungen und c) aus den unter a) und b) genannten oder anderen Stoffen erzeugten stickstoffhaltigen Düngemitteln ein Handelsmonopol einzuführen und die hierfür erforderlichen Vorschriften zu erlassen. Über den 31. März 1922 sollte das Monopol nur auf der Grundlage eines besonderen Reichsgesetzes erstreckt werden. Gegen diesen Gesetzentwurf, der vor allem als ein Schutz für die im Kriege begründeten, zum Teil staatlichen, zum Teil privaten neuen Fabriken gedacht ist, hat die Industrie vor allem den Einwand erhoben, daß sie in ihrer freien Entwickelung durch ein Stickstoffhandelsmonopol, gleichgültig in welcher Form es zur Ausführung gelange, unterbunden und gehindert werde. Und sie betont ferner besonders nachdrücklich, daß nur durch die freie Entfaltung der chemischen Industrie die Unabhängigkeit Deutschlands auch auf dem Gebiete der Stickstofffrage herbeigeführt werden könne, daß aber eine Verteuerung der Stickstoffverbindungen für die verschiedenen Zweige der chemischen Industrie, vor allem für die Farbenindustrie auch die ausländische Konkurrenz nicht unerheblich zu verstärken imstande sein wird.

Ähnlich wie der genannte Verein haben sich in zum Teil nur als Manuskript erschienenen Denkschriften die chemische Fabrik von Weiler-ter-Meer, K. Kaiser, C. A. v. Martius, der Deutsche Handelstag, die Vertreter der Düngerindustrie, die meisten Handelskammern und mit besonderer Betonung des deutsch-chilenischen Salpeterinteressentenstandpunktes A. Hartwig[1]) ausgesprochen, während Ehrenberg in einer öffentlich erschienenen Broschüre[2]) und v. Friedländer-Fuld in einer privaten Denkschrift einen monopolfreundlichen Standpunkt vertreten haben.

Auch in der Presse der Landwirtschaft, die als Hauptabnehmer für Stickstoffverbindungen ein besonderes Interesse an dieser Frage bekundet hat, ist die Stimmung dem Entwurfe anfangs ziemlich günstig gewesen, während später weniger Neigung bestanden zu haben scheint, ein Handelsmonopol einzuführen, das immerhin die Gefahr in sich schließt, sich im Laufe der Zeit zu einem Fabrikationsmonopol auszuwachsen[3]).

Die Industrie des Kalkstickstoffs gehört zu denjenigen chemischen Industriezweigen, die infolge des Krieges durch Aufwendung erheblicher

---

[1]) Die Bedeutung eines Stickstoffhandelsmonopols für Deutschland. Berlin, C. Heymann, 1915. — [2]) Wie muß sich das Stickstoffmonopol gestalten. Berlin, P. Parey, 1915. — [3]) Vgl. besonders den Vortrag von R. Kindler und die daran anschließende Diskussion in den Mitteilungen des Bundes der Landwirte in Berlin vom 8. März 1916, S. 5681—5684.

Staatsmittel ganz besonders in die Lage versetzt worden ist, ihre Produktion auszudehnen. Es wurde daher einmal die Produktion des Trostberger Werkes der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G. und des Knapsacker Werkes der Gesellschaft für Stickstoffdünger, an der die Höchster Farbenfabriken beteiligt sind, erheblich erhöht. Und außerdem wurden zwei weitere große Anlagen bei Wittenberg, in der Provinz Sachsen und bei Beuthen O. S. errichtet, die Ende 1915 bzw. in den ersten Monaten des Jahres 1916 allmählich in Betrieb gekommen sind. Auch die fernere Entwickelung dieser Werke, deren Kraftbedarf durch billige Braunkohle bzw. durch Steinkohle gedeckt wird, dürfte wesentlich von der Dauer des Krieges, der Aufnahmewilligkeit der Landwirtschaft für den Kalkstickstoff und nicht zum geringsten Teile auch von dem weiteren Schicksal des oben erwähnten Gesetzentwurfes abhängen. Die Lösung des Problems, das lästige Stauben des Kalkstickstoffs mit möglichst geringen Kosten zu beseitigen, scheint noch nicht vollkommen befriedigend gelungen zu sein, da ein Preisausschreiben des Preußischen Landwirtschaftsministeriums für ein geeignetes Verfahren zum Entstauben kein allseitig befriedigendes Ergebnis gezeitigt hat. Dagegen ist auf ein weiteres Preisausschreiben hin für eine landwirtschaftliche Propagandaschrift ein Preis erteilt worden[1]).

Die technische Entwickelung der Kalkstickstoffindustrie in neuerer Zeit ist in sehr eingehender Weise im dritten Bande der Ullmannschen Encyklopädie der technischen Chemie von Dr. K. Krauss, Betriebsleiter des Knapsacker Werkes, beschrieben worden.

Natron- und Kalisalze.

Die neuen durch Patente geschützten Verfahren zur Herstellung von Speisesalz aus Steinsalz bieten technisch kein besonderes Interesse, wie überhaupt die Salzindustrie in den letzten Jahren keine sehr wesentlichen Fortschritte aufzuweisen hat. Da Deutschland das salzreichste Land der Erde ist, so hat auch die Salzindustrie unter dem Kriege kaum zu leiden gehabt.

Nicht ganz so gut ist es dagegen der Kalisalzindustrie gegangen, deren Produktion in den letzten Jahren vor dem Kriege eine bemerkenswerte Steigerung erfahren hatte.

Die folgende Tabelle ergibt die Produktion der deutschen Kaliindustrie, bezogen auf 1000 dz K_2O[2]).

---

[1]) Kalkstickstoff als Düngemittel. Praktische Anleitung von E. Linter und A. Münzinger. Berlin, P. Parey, 1915. — [2]) Vgl. besonders A. Albrecht, Einige Lehren aus der Statistik des Kalibergbaues, Kali 1915, S. 68.

	1909	1910	1911	1912	1913
Karnallit	69	76	80	698	68
Kainit	3270	3661	4203	4227	4572
Sogenannte Kalidüngersalze	1201	1642	2065	2520	3134
Chlorkalium und 38⁰ Kalidünger	1769	2324	2385	2565	2640
Schwefelsaures Kali	344	454	536	563	539
Schwefelsaure Kalimagnesia	99	108	128	146	151

Karnallit und Kainit werden fast ausschließlich unmittelbar aus den Grubenbauen gefördert, während bei den Kalidüngesalzen in der Regel schon eine Aufmischung durch Fabrikate notwendig ist. Bezeichnet man nun Karnallit und Kainit als Fördersalze und stellt ihnen die übrigen Sorten als Fabriksalze gegenüber, so ergibt sich die folgende Tabelle über die Absatzmenge und den entsprechenden Anteil des In- und Auslandes.

Salzgruppe	Absatz in 1000 dz K_2O					Absatzsteigerung 1909–1913 Proz.
	1909	1910	1911	1912	1913	
Fördersalze:						
Absatzmenge in Doppelzentner . .	3339	4037	4283	4296	4639	39
In Prozent des Gesamtabsatzes . .	50	47	45	42,6	42	
Davon in Doppelzentner:						
Inland	2231	2545	2907	3008	3295	46
Ausland.	1108	1492	1375	1288	1344	21
Fabriksalze:						
Absatzmenge in Doppelzentner . .	3413	4527	5113	5794	6464	89
In Prozent des Gesamtabsatzes . .	50	53	55	57,4	58	
Davon in Doppelzentner:						
Inland	1361	1643	1891	2278	2748	100
Ausland	2052	1884	3222	3515	3716	81

Die Bedeutung der deutschen Kalisalze für das deutsche Wirtschaftsleben ergibt sich auch aus den folgenden Zahlen, welche die Mehrausfuhr im Durchschnitt der Jahre 1902—1905, 1907—1910 und 1910—1913 enthalten, wobei zu beachten ist, daß die Einfuhr vom Auslande ziemlich unbedeutend ist.

	1902–1905	1907–1910	1910	1911	1912	1913
1000 t	678	1363	1725	1890	1721	226
Millionen Mark . . .	20,2	72,6	97,1	120,9	104,3	151,5

Die Lage der deutschen Kaliindustrie hat sich im Laufe des Krieges insofern verschlechtert, als durch Ausfuhrverbote der in den ersten Kriegsmonaten noch ziemlich flotte Absatz nach den neutralen Ländern mehr und mehr eingeschränkt worden ist, so daß die große Zahl der betriebsfähigen Werke, die dem Kalisyndikat angehören, zurzeit nicht ausreichend beschäftigt werden kann. Seit einigen Jahren ist auch im südlichen Elsaß, in der Gegend von Mülhausen, eine Reihe sehr leistungsfähiger Kaliwerke errichtet worden, deren Besitz in Frankreich besonders eifrig erstrebt wird, um die Herrschaft des deutschen Kalimonopols auf dem Weltmarkte zu brechen.

Auch in England würde man begreiflicherweise den Übergang der elsässischen Kalilager in französische Hand sehr gern sehen, nachdem man selbst unter dem Mangel an Kalisalzen sehr stark hat leiden müssen, so daß man sogar versucht hat, wie in alter Zeit aus Kelp Kaliverbindungen für Industrie und Landwirtschaft herzustellen [1]). Noch eifriger hat man sich aber in Fortsetzung seit Jahren betriebener Versuche auch im Kriege in den Vereinigten Staaten mit der Aufgabe beschäftigt, Kalisalze im eigenen Lande aus pflanzlichen und mineralischen Rohstoffen zu gewinnen [2]).

Jene alten Versuche, den Kaligehalt der Feldspate und anderer silikathaltiger Gesteine in lösliche Form überzuführen, sind auch im Kriege wieder mehrfach, anscheinend jedoch mit ziemlich geringem Erfolge, aufgenommen worden.

Die deutsche Kaliindustrie leidet aber nicht nur unter einer zu großen Zahl von Werken, sondern auch unter gewissen technischen Schwierigkeiten, welche durch die steigende Zahl der Unternehmungen ebenfalls bedingt sind. Seit Jahren haben nämlich die Landwirte und Fabrikanten an den Oberläufen der verschiedenen Zuflüsse der Elbe und Weser, aber auch die Bewohner weiter abwärts gelegener Städte wie Magdeburg, Hamburg und Bremen wiederholt und dauernd lebhafte Klagen über die zunehmende Versalzung und Verhärtung der Flüsse erhoben, wobei meist allein die Kaliindustrie verantwortlich gemacht worden ist. Es kann hier nicht die Aufgabe sein, zu diesen vonseiten der Kaliinteressenten lebhaft bestrittenen Klagen Stellung zu nehmen, um so mehr als erst seit einigen Jahren dauernd eine einwandfreie und ständige Beobachtung der Härtegrade und des Chlorgehaltes in den Gebieten der Saale, Unstrut, Wipper, sowie der verschiedenen kleinen Nebenflüsse der Weser erfolgt. Die zur Prüfung dieser Verhältnisse

[1]) Kali 1915, S. 287, 366. — [2]) Siehe hierüber besonders den Beitrag Potash salts in Mineral Resources of the United States 1913 und folgende Jahresberichte, die vom U. S. Geological Survey herausgegeben werden.

eingesetzten staatlichen Kommissionen [1]) haben jedenfalls nach Kräften versucht, diese Verhältnisse zu bessern und Überschreitungen einer vom Reichsgesundheitsamt festgesetzten Maximalgrenze in der Härte und dem Chlorgehalt Widerstand zu leisten. Natürlich läßt sich eine durchgreifende Verbesserung dieser Verhältnisse nicht auf einmal durchführen [2]).

Das wichtige Problem, die magnesiumchlorid- und sulfathaltigen Abwässer der Kalifabriken ohne Schädigung der Anwohner zu beseitigen, ist leider noch nicht praktisch in befriedigender Weise gelöst worden, obwohl es an beachtenswerten Vorschlägen gerade in neuerer Zeit nicht gefehlt hat. Einer vollkommenen Beseitigung der Endlaugen durch Eindampfen stehen die allzu großen Kosten gegenüber, die eine Rentabilität der Kaliwerke sehr stark gefährden würden. Seit langer Zeit bekannt sind schon Versuche, um aus dem Chlormagnesium bzw. den Endlaugen Salzsäure zu gewinnen. Nach einem neuen Verfahren von Karl Hepke [3]) und von Wilhelm Schwarzenauer [4]) soll es möglich sein, diese Reaktion auch wirtschaftlich lohnend zu gestalten. Nach einem weiteren Verfahren von Dr. E. Dietz [5]) gelingt es sogar angeblich auch, elektrolytisch auf billigem Wege Salzsäure und Magnesiumoxyd aus den Endlaugen herzustellen. Nach dem Verfahren der Chemischen Fabrik Magdeburg-Buckau läßt sich auch eine Verwertung der Ablaugen dadurch ermöglichen, daß man die Laugen mit Schwefelsäure erhitzt, die übergehende Salzsäure auffängt und die zurückbleibenden Lösungen auf festes Magnesiumsulfat verarbeitet. Eine befriedigende Lösung der Kaliendlaugen-Frage wäre jedenfalls im Interesse der deutschen Kaliindustrie sehr lebhaft zu wünschen.

Eine Methode zur Verwertung des bei der Salpetersäuregewinnung in Deutschland und in anderen Ländern als Nebenprodukt abfallenden Bisulfats, dessen Verwertung der englischen Industrie neuerdings so außerordentlich große Verlegenheiten verursacht hat, stellt ein Verfahren der elsässischen Kaligewerkschaft Amélie in Wittelsheim [6]) dar, wonach Natriumbisulfat mit mehr Chlorkalium als zur Umsetzung erforderlich, zu Kaliumnatriumsulfat abgeröstet wird. Man erhält dabei

---

[1]) Die Kaliabwässerkommission für die obere Saale, Unstrut und Wipper gibt seit 1909 vierteljährlich, bei Eupel in Sondershausen erscheinend, Berichte heraus, die auch über die von der Überwachungsstelle in Sondershausen erzielten analytischen Ergebnisse alles Nähere enthalten. — [2]) Vgl. auch hierüber die Schriften von J. H. Vogel. Die Abwässer aus der Kaliindustrie, ihre Beseitigung sowie ihre Einwirkung in und bei den Wasserläufen. Berlin 1913, Gebr. Bornträger und Ergänzungsheft hierzu 1915; ferner auch Tjaden, Die Kaliindustrie und ihre Abwässer mit besonderer Berücksichtigung des Weserstromgebietes. Berlin 1916, Gebr. Bornträger. — [3]) D. R.-P. Nr. 278106; s. auch Zeitschr. Kali 1915, S. 309. — [4]) D. R.-P. Nr. 278008. — [5]) D. R.-P. Nr. 275617. — [6]) D. R.-P. Nr. 282253, Kl. 12 l.

reine hochkonzentrierte Salzsäure und bei der Weiterverarbeitung des Kaliumnatriumsulfats auf nassem Wege auch neutrales Kaliumsulfat.

Aus der Sodaindustrie liegen, wie gewöhnlich, nur wenige technische Angaben vor. Die Zahl der Ammoniaksodafabriken dürfte in kurzer Zeit durch die mit bundesstaatlicher Hilfe errichtete Schweizerische Fabrik in Olten vergrößert werden, wodurch der Schweizer Markt gegenüber dem Auslande unabhängiger werden soll. Eine Einwirkung des Krieges auf die Sodaindustrie in technischer Hinsicht ist bisher kaum hervorgetreten. Infolge des Kriegsausbruches hat man jedoch die englische Fabrik am Magadisee, die seinerzeit zur Ausbeutung der natürlichen Soda im Natronsee von Magadi nahe der Grenze von Britisch- und Deutsch-Ostafrika errichtet worden ist, sofort stillgelegt. Man hatte vor einigen Jahren in England von der Zuführung dieser amerikanischen Soda auf den Weltmarkt einen wesentlichen Preisdruck erwartet, der bisher aber nicht eingetreten ist.

Technologie der Zuckerarten.

Von

A. Herzfeld und **G. Lénárt.**

Zuckerfabrikation.

Literatur. Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. Von B. Tollens. 3. Auflage. Leipzig, Barth, 1914.

Zuckerindustrie und Zuckerhandel im Kriegsjahre 1914/15. Von Dr. Paul Jacobs. München u. Leipzig, Duncker & Humblot, 1915.

Practical White Sugar Manufacture or the Manufacture of Plantation White Sugar directly from the Sugar Cane. By H. C. Prinsen Geerligs. London, Norman Rodger, 1915.

Kompendium des Geschäftsbetriebes in Rohzuckerfabriken. Teil I: Das Rübengeschäft. Herausgegeben vom Verein der administrativen Zuckerfabrikbeamten in Brünn. Brünn, Verlag des Vereins administrativer Zuckerfabrikbeamten, 1915.

Landwirtschaft. Von den sogenannten katalytischen Düngern wurden Bleinitrat und Mangan von J. K. Greisenegger[1]) auf ihre Verwendbarkeit im Rübenbau untersucht. Die Feldversuche zeigten, daß die Bleinitratdüngung von geringem Einfluß auf die Rübenernte war, die Qualität wurde auch nur unwesentlich beeinflußt, der Zuckergehalt nahm mit Zunahme der Bleidüngung ab. Die Gesamtergebnisse ließen eher auf eine Schädigung als auf eine günstige Wirkung schließen. Überdies könnte die wiederholte Anwendung dieses katalytischen Düngers die Übersättigung der Krume mit Bleisalzen zur Folge haben, was für die Bodenbakterien und für die Keimfähigkeit der Pflanzen nachteilig werden kann. Wenn auch die Versuche Greiseneggers die schädliche Wirkung des Bleinitrats nicht endgültig klarlegen, so muß doch von der Anwendung dieses Reizstoffes im größeren Umfange vorläufig abgeraten werden. Auch über die Wirkung der Mangandüngung haben O. Fallada und J. K. Greisenegger[2]) berichtet. Diese Versuche

---

[1]) Österr.-Ungar. Z. Zuckerind. u. Landw., 44. Jahrg., 1915, S. 62. — [2]) L. c., S. 379.

wurden im Gegensatz zu den ersteren nicht auf dem Felde, sondern in Töpfen angesetzt unter peinlichster Beachtung gleicher Bedingungen. Die Genannten faßten das Resultat dieser Versuche in die folgenden Sätze zusammen: 1. Das Mangan vermag nicht unbeträchtliche Ernte-steigerungen zu bewirken; die verschiedenen Manganpräparate wirken im gleichen Sinne, jedoch verschieden stark; 2. der Gehalt der Rüben an Zucker scheint durch die Mangandüngungen nicht allzusehr beeinflußt zu werden und wenn, dann in ähnlicher Weise, wie es im nächsten Punkte für die Massenproduktion geschildert wird; 3. für jede Manganform bestehen gewisse Grenzen günstigster Wirkung, ein Überschreiten derselben, namentlich nach aufwärts, ist mit Gefahr für das Rübenwachstum verbunden; 4. durch zu große Mangangaben wird das Rübenwachstum mehr als das Blattwachstum beeinträchtigt; 5. starke Mangandüngung erhöht den relativen (auf die Gewichtseinheit produzierter organischer Substanz oder Zucker bezogenen) Wasserbedarf der Zuckerrüben; 6. Vorbedingung des Erfolges jeder Mangandüngung ist, daß man die Grenze genau kennt, innerhalb welcher eine Höchstwirkung derselben zu erhoffen ist.

Einen weiteren Beitrag zur Wirkung der katalytischen Dünger bringt B. Schulze[1]).

Die Beobachtungen über den strittigen Wert einer Mangandüngung zu ergänzen, hat er verschiedene Gefäßversuche mit Zuckerrüben angestellt. Diese Versuche wurden in Zinkgefäßen durchgeführt, die mit je 20 kg einer sorgfältig hergestellten Bodenmischung gefüllt waren, die vorher mit der reichlich bemessenen Grunddüngung und den jeweils vorgesehenen Mangandüngern vermengt worden war. Zur Ermittelung seiner Wirkung wurde das Mangan in Form chemisch reiner Salze zugeführt. Zur Verwenduug gelangten Manganhydroxyd und Karbonat, zu gleichen Teilen gemischt, Mangannitrat, -phosphat und -sulfat in Mengen von 1,2 bis 12,2 g (als Mangan berechnet) pro Gefäß. Zu einigen Töpfen wurde Aluminiumsulfat gegeben und einige blieben zu Kontrollzwecken angedüngt. Es ergaben sich folgende Resultate: Bei Mangannitrat hat die kleinste Gabe den besten Erfolg gezeitigt, die größeren Gaben haben eine starke Herabsetzung des Mehrertrages bewirkt. Die Gaben von Manganphosphat haben sehr gleichmäßig steigernd auf den Rübenertrag eingewirkt. Deutlichen und mit der Mangandüngung steigenden Einfluß hat auch die Mischung von Mangankarbonat und -hydroxyd ausgeübt, ohne daß die recht hohen Mangangaben sich als schädlich erwiesen hätten. Mangansulfat hat in kleiner Menge eine bessere Wirksamkeit entfaltet als in größerer. Durch Beigabe von Aluminiumsulfat

[1]) Landw. Versuchsst. 87, 1 (1915).

aber ist die Wirkung der höchsten Mangansulfatgabe voll in Erscheinung getreten. Es sind somit die Rüben durch die Mangandüngung unzweifelhaft zu erhöhter Wurzelbildung angeregt worden, die nur durch Annahme einer Reizwirkung eine Erklärung finden kann, während eine befriedigende Begründung des eigentümlichen Verhaltens von Mangannitrat und -sulfat nicht gegeben werden kann. Auch der Zuckergehalt hat durch die Mangandüngung eine Erhöhung erfahren, der gegenüber 18 Proz. bei den manganfreien, auf 19 bis 20 Proz. bei den mit Mangan gedüngten angestiegen ist. Der Gewinn an Zucker ist überall wahrnehmbar und die Steigerung und Veränderung der Mehrernten infolge der unverkennbaren Reizwirkung des Mangans bewegen sich in gleicher Richtung wie die Veränderungen des Rübengewichts. Auf die Krautentwickelung hat das Mangan in keiner der zur Verwendung gelangten Formen einen deutlich erkennbaren Einfluß auszuüben vermocht.

Schulze beobachtete auch den Wasserverbrauch und fand, daß dieser bei den manganfreien Gefäßen am kleinsten, nicht wesentlich höher bei denen mit kleinsten Mangannitrat- und -sulfatdüngungen, am größten bei den letztangeführten Töpfen mit kombinierter Mangan- und Aluminiumdüngung war. Wenn auch der Wasserverbrauch nicht gleichmäßig mit der Verstärkung der Zufuhr leicht-löslicher Salze zunimmt, so scheint doch eins gewisse Paralität zwischen der Höhe der Salzgaben und der Wasserbewegung und Wasserabgabe durch die Blätter zu bestehen. Der Verf. schließt seine Beobachtungen in folgende Sätze zusammen: Die angewendeten Mangansalze haben durchweg zu einer Vermehrung der Rübenwurzelerträge geführt. Am ausgesprochensten hat sich das Manganphosphat in allen Gabengrößen und das Mangansulfat in Verbindung mit Aluminiumsulfat bewährt. Die Höchstleistung aber wurde von den kleinen Mangannitratgaben erreicht. Alle diese Ertragsteigerungen lassen sich nur durch Reizwirkungen des Mangans erklären. Von einer Rentabilitätsberechnung sieht der Verf. schon wegen der Unsicherheit der Übertragung der Ergebnisse in so kleinem Maßstabe ausgeführter Versuche auf große Ackerflächen ab. Auch sind sowohl die verwendeten Manganmengen als die erzielten Rübenerträge sehr hoch. Der Verf. will somit seine Versuche nur als Anregung aufgefaßt wissen, Mangandüngung in feldmäßigem Zuckerrübenbau dort versuchsweise einzuführen, wo billige Rohsalze zur Verfügung stehen. — Außerdem hat Schulze Gefäßversuche mit „Radioaktin"düngung gemacht, und zwar mit Erbsen, weißem Senf und Hafer. „Radioaktin" enthält neben indifferenten Substanzen wenig Radium- und hauptsächlich Thoriumsalz und ist tatsächlich radioaktiv. Es konnte eine günstige Wirkung beobachtet werden, am meisten auf die Körnerbildung des Hafers.

Da der Stickstoffgehalt der Ernteprodukte bei den mit „Radioaktin" gedüngten Pflanzen relativ geringer war, so schließt der Verf. daraus, daß es sich bei der Ernteerhöhung nur um eine Reizwirkung und nicht um eine vermehrte Nährstoffaufnahme handelt. Da die gute Wirkung immerhin gering war, muß bei den hohen Preisen des Reizstoffes von Versuchen im größeren abgeraten werden. Schäden haben sich allerdings nicht gezeigt.

Über die Anwendung des „Perocids" zur Saatgutbeizung sowie seiner Wirkung auf die Entwickelung der Pflanze berichtet F. Straňák[1]). „Perocid" wird bei der Glühstrumpffabrikation als Nebenprodukt aus dem Monoazitsand gewonnen und enthält Cer, Lanthan, Didym in Form der Sulfate neben geringen Mengen von Kalk, Kieselsäure, Titan usw. Das Mittel wurde bisher an Stelle des teureren Kupfersulfats zur Bekämpfung der Pilzkrankheiten der Rebe (Peronospora) mit günstigem Erfolg verwendet. Die zumeist angewandte 3proz. wässerige Lösung erwies sich als wirksam gegen die Sporen der am Samen haftenden parasitären Pilze, und überdies konnte der Verf. die Erhöhung der Keimenergie feststellen. Erstere Wirkung wird durch die Sulfate der seltenen Erden hervorgerufen, letztere, die Begünstigung der Vegetation, gründet in der Radioaktivität des Perocids. Straňák fand im Reinperocid pro Gramm 0,32, im Rohperocid 1,8 bis 2,3 Macheeinheiten (Aktivität).

Chemie. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des wichtigsten stickstoffhaltigen Abfallproduktes der Rübenzuckerfabrikation, des Betains, hat Stolzenberg[2]) einer Revision unterzogen und seine Charakterisierung durch eigene Untersuchungen erweitert. Die Löslichkeit in Wasser bei 20° fand er fast 20 mal größer als in Äthylalkohol. Aus völlig wasserfreiem Alkohol kristallisiert die Base wasserfrei und nimmt an der Luft ein Molekel Wasser auf, dieses Wasser kann durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzt werden. Die Arbeit enthält eine Aufzählung der Halogenwasserstoff- sowie Gold- und Platinsalze mit Angabe der Löslichkeit. Durch Mischen und Erhitzen von Superphosphat mit Melasseschlempe erhält man fabrikmäßig ein Düngemittel, in welchem durch die freie Phosphorsäure die hygroskopischen Bestandteile der Schlempe, insbesondere das unreine Betain, in eine nicht wasseranziehende Masse verwandelt wird. Dies gab die Veranlassung zur eingehenden Untersuchung der Calciumphosphate des Betains. Mit Schwefelsäure bildet Betain zwei Salze, ein saures und ein neutrales, letzteres ist leichter löslich, so auch die Nitrite, Nitrate, Chlorate, indes Permanganat und Bichromat schwerer löslich sind. Durch Kochen mit

[1]) Deutsche Landwirtschaftliche Presse **42**, 537 (1915). — [2]) Z. physiol. Ch. **92**, 445 (1914).

kalt gesättigter Sodalösung kann die Abspaltung von Trimethylamin nicht bewirkt werden. Basen bilden mit Betain keine Salze, man kann sogar mit starken Laugen Betain aus Schlempe fällen.

Die Methylierung der Glukosaminsäure mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Ätzbaryt führt nach Pringsheim[1]) zum Betain und zu einer Tetrose. Diese Umwandlung zeigt einen Weg an, wie der Organismus vom Zucker zum Betain gelangen kann. Amidierung, Oxydation und Methylierung sind häufige und mögliche Reaktionen der Stoffwechselumsetzungen und daher ist es wohl möglich, daß die Entstehung des Betains in der Zuckerrübe durch dieselben Reaktionen verursacht wird.

Der Übergang der 6-Kohlenstoffzucker in Verbindungen der 3-Kohlenstoffreihe ist noch immer nicht genügend aufgeklärt. Einen Beitrag zu dieser Frage gibt C. Neuberg[2]). Durch Kochen von Glukose, Fruktose, Mannose, Galaktose, Maltose, Laktose mit $^n/_{10}$-Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat, Dinatriumphosphat in Gegenwart von Phenylhydrazin konnte der Verf. die Bildung von Methylglyoxalosazon nachweisen. Einige Pentosen ließen sich gleichfalls in Methylglyoxal spalten. Für die Spaltung der Zucker in Methylglyoxal erwies sich auch wässeriges Ammoniak als geeignet. In einer weiteren Abhandlung gibt Neuberg[3]) die Farbenreaktionen der 3-Kohlenstoffzucker an. Mit Hilfe der Orcin-, Resorcin-, Phloroglucin- und Nitroprussidnatrium-Reaktionen lassen sich Glycerinaldehyd, Dioxyaceton, Methylglyoxal sowie die Pentosen und Glukuronsäure voneinander unterscheiden.

Die Ihlsche Diphenylaminreaktion der Kohlenhydrate bei Gegenwart von Alkohol, Schwefelsäure oder Salzsäure haben Pinoff und Gude zum Nachweis der Lävulose auf spektroskopischem Wege benutzt. L. Radlberger[4]) hat nun den Mechanismus dieser Reaktion aufgeklärt. Die Farbstoffbildung verläuft in zwei Phasen. Das Diphenylamin wird intermediär durch konzentrierte Schwefelsäure zu Diphenylbenzidin umgelagert und dieses durch die Lävulose, unter Reduktion der letzteren, zum n-phenylierten Diimin des p-Diphenochinons, einem Indamin, umgelagert. Dem Genannten gelang auch die Isolierung des Zwischenproduktes, welches aus der Analyse und Bildungsweise als Diphenylbenzidin erkannt und charakterisiert wurde. Daß Ihl die Diphenylaminreaktion als für die Kohlenhydrate bezeichnend angab, erklärt Radlberger aus der Tatsache, daß beim Inversionsoptimum von 68° alle Zucker Lävulose bzw. Glukose bilden, die umlagernde und oxydierende Wirkung ausüben können.

Analyse. Die Bewertung der Rohzucker nach dem Aschenrendement ist willkürlich und entspricht in den meisten Fällen nicht der

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1155 (1915). — [2]) Z. V. D. Zuckerind. **65**, 607 (1915). — [3]) l. c., S. 697. — [4]) Österr.-Ung. Z. Zuckerind. u. Landw. **44**, 261 (1915).

wirklichen Ausbringbarkeit bei der Raffination. Hier Wandel zu schaffen, sind die namhaftesten Zuckerchemiker seit Scheiblers Zeiten eifrig bestrebt. Auch das verflossene Jahr hat auf diesem Felde bemerkenswerte Arbeiten gebracht. Bereits im Jahre 1912 haben Herzfeld und Zimmermann über Versuche berichtet, mit Hilfe der Zentrifuge eine Methode auszuarbeiten, um den Kristallgehalt des Rohzuckers und aus diesem rechnerisch die Zusammensetzung des dem Rohzucker anhaftenden Sirups zu ermitteln. In seiner neueren Arbeit fand Herzfeld[1]) bei älteren Zuckern die Reinheit des Sirups im Durchschnitt zu 66,8; die Kristallausbeute war zumeist niedriger als das Handelsrendement, die höchsten Abweichungen waren minus 1,50 und plus 2,88. Zwischen dem Kalkgehalt der Kristalle und dem Quotienten des anhaftenden Sirups konnte zwar kein bestimmtes Verhältnis festgestellt werden, im allgemeinen war jedoch mit Abnahme des Kalkgehaltes die Sirupreinheit höher.

L. Radlberger[2]) verglich die Methoden von Herzfeld-Zimmermann und Koydl zur Bestimmung der Kristallausbeuten und kam auf Grund seiner Analysen zu den Ergebnissen, daß bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen, gleichbleibende Temperatur, genügend gesättigte Lösungen, das Koydlsche Verfahren eine quantitative Bestimmung der Kristallausbeute gestattet. Dasselbe gilt von der Herzfeld-Zimmermannschen Methode, ein Versagen letzterer in Ausnahmefällen dürfte darauf beruhen, daß die erhaltene Kristallmenge von der Dauer des Zentrifugierens abhängig ist. — Das Verhältnis zwischen Handelsrendement und Kristallausbeute stimmte bei Zuckern mittlerer Korngröße nach beiden Methoden sehr gut überein; daraus folgt, daß in diesem Falle demnach der Faktor 5 richtig gewählt ist, es wird wirklich ein Teil Zucker durch fünf Teile Nichtzucker am Auskristallisieren verhindert. Bei großkörnigen Zuckern wurde immer sowohl nach Herzfeld als auch Koydl das Rendement höher, bei kleinkörnigen niedriger gefunden als die Kristallausbeute.

Th. Koydl[3]) verglich die Zahlen Herzfelds bezüglich der Sirupquotienten mit denjenigen seiner alkoholischen Waschmethode und fand genaue Übereinstimmung (66,8 zu 66,05). Schwer verständlich ist daher das verschiedene Ergebnis in bezug auf die Dichte und den Sättigungsgrad der anhaftenden Sirupe. Diese Verhältnisse müßten noch klargelegt werden, denn der Kristallgehalt geht mit der Ansbringung parallel und es wird nach Koydl für die Bewertung des Rohzuckers nie etwas Reelleres geben, als den Kristallgehalt. In einer weiteren Mitteilung geht Koydl[4]) auf Grund seiner langjährigen Erfahrungen näher auf

[1]) Z. V. D. Zuckerind. **65**, 1 (1915). — [2]) Österr.-Ung. Z. Zuckerind. u. Landw. **44**, 97 (1915). — [3]) Z. V. D. Zuckerind. **65**, 226 (1915). — [4]) Österr.-Ungar. Z. Zuckerind. u. Landw. **44**, 265 (1915).

die Folgerungen Radlbergers ein. Es ist nach Koydl nicht zu bezweifeln, daß die praktische Ausbringbarkeit zu dem Kristallwert in einer festen Beziehung steht; daraus ergibt sich, daß nach dem Aschenrendement einzelne Zucker bis zu 5,8 Proz. überzahlt, in selteneren Fällen andere bis zu 3 Proz. unterzahlt werden. Die Überzahlung des verarbeiteten Rohzuckergemisches nach dem Aschenrendement beträgt im Durchschnitt rund 1 Proz. Leider wird der Kristallwert trotz seines praktischen Wertes lange noch nur von theoretischem Interesse bleiben, um so mehr, da unter den jetzigen Verhältnissen neue internationale Vereinbarungen fürs erste unmöglich sein dürften.

Über Ausbeutebestimmung beim Trocknen von Zuckerrüben und über das Verhalten des Rübenmarkes beim Trocknen haben die Untersuchungen von A. Herzfeld und O. Schrefeld[1]) ergeben, daß bei der im Betrieb üblichen Trockentemperatur das Mark größere Gewichtsverluste erleidet. Dieser Gewichtsverlust wird durch Anwesenheit von Zucker wesentlich gesteigert infolge gegenseitiger Einwirkung von Zucker und Marksubstanz, die schon bei 140° zu durchgreifender Zersetzung führt. Das Mark erleidet beim Trocknen eine Veränderung in der Weise, daß es bei der Behandlung mit kaltem Wasser nicht mehr in seiner ganzen Menge unlöslich zurückbleibt. Vielleicht erklärt sich aus diesem Vorgang auch die höhere Verdaulichkeit getrockneter ausgelaugter Schnitzel gegenüber frischen.

Betrieb. Zu Ende der Kampagne 1914/15 wurden in einer Anzahl von Fabriken die aus den besetzten Gebieten im Westen und Osten eingeführten Rüben getrocknet. Bislang lagen wenig Erfahrungen über die Trocknung der Rüben vor. H. Claassen[2]) hat nun über dieses Thema bemerkenswerte Mitteilungen gemacht. Nach ihm eignen sich die Büttner-Meyerschen Trockenapparate auch ohne weiteres zum Rübentrocknen. Es ist vorteilhafter, nicht Schnitzel, sondern Scheiben zu schneiden, denn diese geben infolge der geringeren Oberfläche beim Eintritt in den Ofen weniger Saft ab und liefern auch eine ansehnlichere Ware. Beim Arbeiten mit Schnitzeln verkrusten die Wenderbleche und Wenderachsen, es bilden sich kugelartige Massen; durch Herstellung von Scheiben können diese Übelstände fast ganz beseitigt werden. Die Schnitzel müssen vor allem möglichst gleichmäßig in den Ofen gebracht werden, die Temperatur soll nicht zu hoch steigen, 700—800° beim Eintritt und 100—120° beim Austritt der Gase ist nach Claassen die geeignetste Temperatur. Die Schnitzel verlassen den Ofen mit 70—100°; sie kühlen sich beim Transport auf 70—80° ab und können dann ohne Gefahr gesackt oder gelagert werden. Die so getrockneten

[1]) Z. V. D. Zuckerind. **65**, 311 (1915). — [2]) Ibid., S. 331 (1915).

Rübenschnitzel sind mit 8—10 Proz. Wassergehalt unbegrenzt haltbar. Selbst aus angefaulten oder verfrorenen Rüben gewinnt man ein einwandfreies Futter. Wenn die Rüben nur bis 14—16 Proz. Wasser getrocknet werden, so müssen sie vor dem Lagern erst gekühlt werden.

Bei der Trocknung in den Büttnerschen Öfen kann bekanntlich nichts verloren gehen; es müßte sogar durch die Beimischung der Kohlenasche eine Zunahme der Trockensubstanz stattfinden. Trotzdem fand Claassen 0,3—0,8 Proz. Trockensubstanzverlust. Diese auffällige Erscheinung erklärt sich aus der Annahme, daß die Trocknung der frischen Rüben im Laboratorium andere Resultate gibt, als die Trocknung im großen Betriebe. Man treibt bei der Trocknung im Laboratorium bei 110° und bei Luftleere nicht so viel Wasser aus, wie man austreibt, wenn die Schnitzel ohne weiteres mit Gasen von 700° Temp. in Berührung kommen und dann bei 110—120° getrocknet werden. Der gleichfalls festgestellte Polarisationsverlust von 1—1,5 Proz. ist durch die Zuckerzerstörung bei der hohen Temperatur erklärlich. Was die Leistungen der Öfen anbetrifft, so entsprachen sie in der Wasserverdampfung vollständig dem üblichen Trocknen von Preßlingen; man kann also aus Rüben genau die gleiche Menge Wasser in der Stunde verdampfen, wie aus Preßlingen. — Der Verf. ist der Meinung, daß die Rüben beim Trocknen eine günstige Veränderung erfahren; sie werden in dem Ofen gekocht und gesotten, und es treten dabei wesentliche Veränderungen ein, die auch Herzfeld schon nachgewiesen hat, in der Weise, daß die Löslichkeit des Markes ganz wesentlich zunimmt. Damit steigt natürlich auch seine Verdaulichkeit. Claassen berechnet, daß in normalen Zeiten die Rübentrocknung unwirtschaftlich ist. Wenn aber die Rüben zum Schluß der Kampagne verdorben, angefault oder erfroren sind und bei der üblichen Verarbeitung große Last und Mühe bei den Schlammpressen verursachen, wird man Restmengen wirtschaftlich gewinnbringend trocknen können.

Statistik und Nationalökonomie. Vor dem Ausbruch des Weltkrieges war im großen und ganzen die Lage der Weltzuckerindustrie befriedigend. Zucker war in ausreichender Menge vorhanden, so daß die Preise sanken. In vielen Ländern, insbesondere in Kuba, war das Geschäft etwas träge. Mit Beginn des Weltkrieges änderte sich das Bild mit einem Schlage. Deutschland erließ sofort ein Zuckerausfuhrverbot, wodurch in erster Linie England getroffen wurde, da es in seinem Zuckerverbrauch von Deutschland sehr abhängig war. Dadurch war England gezwungen, für seinen Bedarf schleunigst anderweitig einzukaufen, da der Vorrat für höchstens zwei Monate reichte. England kaufte Rohzucker in allen Teilen der Welt, besonders in Java, Kuba

und Mauritius, Weißzucker in Holland und in den Vereinigten Staaten; in kurzer Zeit hatte es auf diese Weise 1 250 000 t aufgekauft, allerdings durchschnittlich zu 18 £ pro Tonne. Außerdem erwarb England die ganze Produktion von Demerara, wodurch Kanada empfindlich benachteiligt wurde, da dieses Land sonst die ganze Ernte Demeraras aufnahm. Als diese Regierungseinkäufe nachließen, gingen auch die Preise zurück. Dadurch sah sich England genötigt, ein Zuckereinfuhrverbot zu erlassen, um zu verhindern, daß der billige auswärtige Zucker den teuren der Regierung verdränge. Außerdem wurden die Preise zu 3,5 d für Kristall und 4,5 d für Würfel durch das Reich festgesetzt. — Unmittelbar nach Kriegsausbruch gingen auf Kuba Gerüchte um über europäische Zuckerknappheit, und es entstanden in kürzester Zeit zehn neue Zuckerfabriken. Die Ernte war um etwa 400 000 t größer als im Vorjahr und wird 1916 die ungeheure Zahl von 3 000 000 t aufweisen. Unerwarteterweise fiel die europäische Ernte so günstig wie nur je aus, mit Ausnahme Frankreichs. — Nach ein paar Wochen hob Deutschland das Ausfuhrverbot wieder auf und führte dann geringe Mengen nach Skandinavien aus. Deutschlands Ernte betrug etwa 2 600 000 t, somit nur um 100 000 t weniger als 1914. Zu Kriegsbeginn hatte die Zuckerindustrie Sorgen um die Verwendung der Riesenvorräte; es herrschte Mangel an Arbeitern, Säcken und Wagen, aber die tatkräftigen Maßnahmen der Regierung sorgten für richtige Verteilung und Behebung aller Schwierigkeiten. Deutschlands Verbrauch betrug 1 500 000 t, die Ausfuhr, hauptsächlich nach England, 1 000 000 t. Durch eine Reihe von Verordnungen, durch welche die Entzuckerung der Melasse verboten, ihre Verwendung als Viehfutter bestimmt, die Höchstpreise festgestellt und die Erzeugung eingeschränkt wurde, kam alles vollständig in Ordnung und von den so gefürchteten Riesenvorräten blieben nur 300 000 t übrig. Statt ihn auszuführen, wurde der Zucker für die gute Erhaltung des Viehbestandes gebraucht.

Die Ernte Österreich-Ungarns war mit 1 600 000 t auch nur um 100 000 t geringer als 1914. In normalen Zeiten werden 1 000 000 t ausgeführt. Zu Kriegsbeginn entwickelte sich ein reger Verkehr mit der Levante und der Türkei; als letztere aber in die Reihe der kriegführenden Nationen trat, kam dieser Handel bald zum Stillstand. Später wurden 500 Wagen Weißzucker nach der Schweiz exportiert unter der Bedingung, daß die Wagen mit Käse, Milch, Schokolade beladen zurückkamen. Dies war ein verschwindend geringer Teil des großen Vorrates, so daß am Ende dieser Kampagne Österreich-Ungarn noch 800 000 t übrig behielt.

Rußland ist der Zuckerwelt ein Rätsel gewesen. Von der Ernte 1914/15 waren noch 400 000 t übrig geblieben; dazu kamen 2 000 000 t

neue Ernte, zusammen 2 400 000 t. Von dieser Menge wurden 100 000 t nach Finnland und Persien verfrachtet. Plötzlich wurde nun das Gerücht verbreitet, daß Rußland keinen Zucker mehr übrig hätte; dies verursachte eine wilde Spekulation, welche zur Folge hatte, daß die Preise stark anzogen. Später stellte es sich natürlich heraus, daß der Riesenzuckerverbrauch wieder einmal nur absichtliche Ausstreuung der Spekulanten war und man fand ganze Wagenladungen Zucker auf Seitengeleisen.

Sie sollten dort bleiben, um dann erst wieder auf der Bildfläche zu erscheinen, wenn die Preise genügend in die Höhe getrieben waren.

Die Ernte Hollands war recht befriedigend und betrug 300 000 t. Von diesen wurden 110 000 t für den eigenen Gebrauch bereitgestellt und der Rest wird nach England ausgeführt.

Der Fürsorge der deutschen Verwaltung ist es gelungen, von den 68 Fabriken Belgiens 62 während der Kampagne in Betrieb zu setzen. Dank dieser Maßnahmen ist die Produktion Belgiens von 230 000 t nur um 26 000 t, also auf 204 000 t zurückgegangen. — Frankreichs Zuckerindustrie hat allerdings stark gelitten, da die schweren Kämpfe gerade in das Zuckergebiet fielen. Von 206 Fabriken arbeiteten bloß 69, 332 000 t produzierend gegen 800 000 bis 900 000 t normaler Zeiten. Der Zuckervorrat Frankreichs betrug nur 140 000 t, so daß etwa 400 000 t eingeführt werden mußten. Die Menge Zucker, die Frankreich aus seinen drei Kolonien erhält, reicht gerade aus, um den Bedarf Marokkos, Algiers und Tunis zu decken, welche Länder ihren Zucker durch Vermittelung der französischen Regierung erhalten. Diese Menge beträgt etwa 100000 t pro Jahr.

Von den anderen europäischen Staaten produzierte Schweden etwas mehr wie gewöhnlich und führte 15 000 t nach Norwegen und etwas nach Deutschland aus. Spanien und Italien deckten ihren eigenen Bedarf; den Überschuß kaufte England gerne auf.

So war die Lage zu Ende der gegenwärtigen Kampagne.

Fabrikation von Glukose. Über die Verzuckerung der Stärke durch Flußsäure berichtet E. Kunz[1]) folgendes. Die Flußsäure besitzt eine invertierende Kraft von nur $^1/_{17}$, verglichen mit Salzsäure. Bei niedriger Säurekonzentration beim Kochen unter Luftdruck ist nur nach unverhältnismäßig langer Zeit ein höherer Verzuckerungsgrad erreichbar. Steigerung des Druckes und damit der Temperatur verkürzt wohl die Zeit, begünstigt dagegen die Zersetzung des gebildeten Zuckers. Steigerung der Säuremenge führt zu rasch zunehmender Zersetzung und Reversion der Dextrose, so daß bei der Konzentration von 34 Proz., die der günstigsten Menge bei der Hydrolyse mit Salzsäure (2 Proz.) ent-

[1]) Z. Spiritus-Ind. 38, 295 (1915).

sprechen sollte, nur ein schlechtes Resultat erzielt werden kann. Flußsäure erweist sich dadurch als viel weniger brauchbar als die bisher verwendeten Säuren, besonders Salzsäure und Schwefelsäure. Dieses Ergebnis ist auch nicht ohne Bedeutung für die Beurteilung eines angeblich vorteilhaften Verfahrens zur Darstellung von Alkohol aus Sägespänen unter Benutzung von Flußsäure (Franz. Pat. Nr. 405 189 von Jules Jean d'Orlowsky). Diese Versuche mit Stärke lassen von vornherein mit Sicherheit feststellen, daß mittels Fluorwasserstoffsäure keinesfalls bessere Resultate und Ausbeuten zu erzielen sind als mit einer geringeren Menge Schwefelsäure ebensogut und jedenfalls einfacher hätten erreicht werden können.

Die Einwirkung kalter konzentrierter Salzsäure auf Stärke und Maltose bildet den Gegenstand einer Abhandlung von A. J. Daisch[1]). Der Verf. kommt nach eingehender Berücksichtigung der Literatur zu der Ansicht, daß die Einwirkung von Säuren auf Stärke, soweit die Produkte in Betracht kommen, nicht verschieden ist von derjenigen der Enzyme. Diese Produkte sind lösliche Stärke, Dextrine, Maltose und Dextrose. Mit gewöhnlicher Diastase ist Maltose das Endprodukt; mit Takadiastase, die Maltose enthält, werden mit dem Fortschreiten der Reaktion wachsende Mengen Dextrose gebildet, bis ein Gleichgewicht erreicht ist, d. h. etwa 85 Proz. Dextrose und 15 Proz. Maltose gebildet sind. Die jetzt mit kalter konzentrierter und rauchender Salzsäure erhaltenen Ergebnisse können nach ähnlichen Grundsätzen erklärt werden, nur werden die früheren Stufen, bei denen lösliche Stärke, Dextrin und Maltose gebildet werden, rascher durchlaufen. Mit rauchender Salzsäure, vom spez. Gew. 1,210, werden 86 Proz. der theoretischen Menge Dextrose nach der kurzen Zeit von 135 Min. gebildet. Maltose wird zu Dextrose durch die rauchende Säure nicht viel rascher hydrolysiert als Stärke selbst. Ist Dextrose gebildet, so fällt die spezifische Rotation des Produktes dauernd, bis der Wert schließlich derselbe ist, wie bei Dextrose in Säure derselben Konzentration. Gleichzeitig wächst die Reduktionskraft allmählich bis zu der von Dextrose unter denselben Bedingungen. Wird gewöhnliche Malzdiastase zur Hydrolyse von Stärkepasta verwendet, so werden die Dextrinstufen verhältnismäßig langsam durchlaufen. Die Menge der gebildeten Maltose wächst fortgesetzt, Dextrin wird nicht gebildet. Mit Takadiastase verschwindet Dextrin sehr rasch, das Produkt besteht nur aus Maltose und Dextrose. Dextrose bildet sich aus der als Zwischenprodukt auftretenden Maltose.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **105** u. **106**, 2053, (1914).

Gärungsgewerbe u. Stärkefabrikation.

Von **G. Bode.**

Literarisches. Euler-Lindner, Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung. Leipzig 1915.
Hayduck, F. Chemische Technologie der Gärungsgewerbe, Nahrungs- und Genußmittel. Braunschweig 1915.
Hoffmann. Die Sicherung der Getreideernte, insbesondere durch die künstliche Trocknung. Berlin 1915.
Lindner. Die Entdeckung der Sexualität bei den Hefen. Heidelberg 1915.
Rommel-Fehrmann. Die Bierbrauerei. Braunschweig 1915.
Windisch. Bier. Berlin, Wien 1915.

I. Statistik.

Genaue statistische Angaben über die in den Gärungsgewerben verarbeiteten Rohstoffe liegen nicht vor. Die Angaben des Internationalen landwirtschaftlichen Instituts in Rom fehlen vollständig, ebensowenig sind amtliche statistische Nachweise über Gerstenernte und Kartoffelertrag veröffentlicht worden. Auf die Betriebsverhältnisse in den Gärungsgewerben hat der Krieg vielfach einschneidend eingewirkt. Durch Bundesratsverordnung vom 15. Februar 1915 wurde der Malzverbrauch der Brauereien auf 60 Proz. eingeschränkt. Der Außenhandel mit Bier ruhte nahezu vollständig, wenn man absieht von der Ausfuhr nach feindlichen Landesteilen, die von unseren Heeren besetzt sind.

Noch tiefer einschneidend wirkte der Krieg auf die Spirituserzeugung ein. Da die Kartoffel einen Teil der Körnerfrucht im Brot ersetzen mußte, wurden zur Erzeugung des dringend notwendigen Spiritus gewisse Mengen Rohzucker freigegeben, ferner wurden Zuckerrüben direkt auf Spiritus verarbeitet.

In den Hefebrennereien fand infolge der Einschränkung des Backens eine weitgehende Verminderung sowohl der Alkoholerzeugung als auch der an Preßhefe statt.

Während vor Ausbruch des Krieges Stärke und Stärkefabrikate in erheblicher Menge ausgeführt wurden, ist im Berichtsjahr die ganze erzeugte Menge für Futterzwecke, vor allem aber für die menschliche Ernährung nutzbar gemacht worden.

II. Rohstoffe.

Chemie der Rohstoffe. Die Eigenschaften der Gersten des Jahres 1915 behandelt K. Windisch[1]). Verf. stellte im allgemeinen einen höheren Eiweißgehalt fest. Neben diesem hohen Eiweißgehalt läuft aber auch ein hoher Extraktgehalt her. Der Wassergehalt ist normal, die Keimfähigkeit gut.

Zu ähnlichen Ergebnissen kam man im Rohstofflaboratorium der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin[2]). Untersuchungen von Gersten aus der Provinz Sachsen und aus Thüringen[3]) ergaben, daß auch hier mit einem gegen das Vorjahr 2,5 Proz. höheren Eiweißgehalt zu rechnen ist.

Will[4]) hingegen fand bei der Untersuchung einiger bayerischer Gersten den Eiweißgehalt in der Höhe des der vorjährigen Gersten, den Stärkegehalt aber um etwa 1 Proz. höher.

Ö. Winge und J. P. H. Jansen[5]) kommen im Verfolg der quantitativen Bestimmung der Hopfenharze zu folgenden Ergebnissen: Die Annahme, daß das γ-Harz des Hopfens wertlos sei, ist irrig, es verleiht der Würze einen Bittergeschmack. Ferner wurde festgestellt, daß die in Äthyläther löslichen Harze nicht von der gleichen Bittere sind. Verff. drücken das Verhältnis der Bittere der Harze durch die Gleichung $\alpha : \beta : \gamma = 10 : 7 : 4$ aus. Verff. halten die bisher beschriebenen Methoden der Trennung von Weichharz und Hartharz für unsicher. Endlich halten Verff. die Extraktion mit kaltem Äthyläther für sicherer als die mit Tetrachlorkohlenstoff.

Studien über das Aroma des Hopfens veröffentlicht Joh. Schmidt[6]) vom botanischen Standpunkt aus. Verf. fand, daß zwei amerikanische Hopfen (Oregon Cluster und New York Spaulding Englisch Cluster) ein dem Terpentin ähnelndes Aroma hatten und daß diese Hopfen gekreuzt mit dänischen männlichen Hopfen Nachkommen hatten, von denen $^2/_3$—$^3/_4$ das typisch „amerikanische“ Aroma in mehr oder weniger starkem Maße aufwiesen und unbeschadet, ob die nachkommenden Pflanzen die typischen Merkmale der Mutterpflanze trugen oder nicht.

---

[1]) Wochenschr. Brauerei **32**, 368. — [2]) Tagesztg. Brauerei 1915, Nr. 196, S. 709; Nr. 208, S. 757. — [3]) Brau.- u. Hopf.-Ztg. 1915, Nr. 227. — [4]) Z. ges. Brauwesen **38**, 321. — [5]) Wochenschr. Brauerei **32**, 12, übersetzt aus Compt. rend. des trav. du Lab. Carlsb. **2**, 116. — [6]) Wochenschr. Brauerei **32**, 109, übersetzt aus Compt. rend. des trav. du Lab. Carlsb. **2**, 149.

Verf. schließt daraus, daß das Aroma nicht so sehr von örtlichen Bedingungen abhängig ist, als angenommen wird, er sieht es vielmehr als recht beständiges Charaktermerkmal an.

Weiter berichtet Joh. Schmidt[1]) über den Lupulingehalt in durch Kreuzung hervorgebrachten Hopfenpflanzen.

Weinwurm[2]) führt die Mißfarbe beregneter Gersten (Schwarzspitzigkeit) auf die Entstehung größerer Mengen Gerbsäure zurück, aus der Huminsubstanzen entstehen. Auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse nimmt Verf. das Vorliegen von Hymetomelansäure an.

Verarbeitung der Rohstoffe.

Malz und Mälzen. F. Schönfeld und H. Krumhaar[3]) studierten die Verteilung der Phosphorsäure im Malz. Von der Befürchtung ausgehend, daß durch die bisher geübte Art der Bestimmung löslicher Phosphorsäure durch Kochen mit Alkohol zum Zweck der Enzymzerstörung die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure verschoben werden, bewirkten die Verff. die Lösung der Phosphorsäure aus Malzmehl durch mehrstündiges Schütteln des Malzmehles mit destilliertem Wasser bei 0°. Nach den Befunden wird hierdurch die enzymatische Wirkung ausgeschaltet und die Bestimmung der Erdalkaliphosphorsäure gestaltet sich einwandfrei. Bei der Ausschüttelung mit Wasser in der Kälte werden 60 Proz. der Gesamtphosphorsäure als lösliche Phosphorsäure gefunden, während bei der Vorbehandlung mit siedendem Alkohol nur 30 Proz. erhalten wurden. Es gehen also bei der Alkoholbehandlung erhebliche Mengen der Phosphorsäure in unlösliche Phosphorverbindungen über.

H. Lüers[4]) bringt umfangreiche Untersuchungen zur chemischen Kenntnis des Malzes, besonders der Lipoide. Beim Extrahieren des Malzes mit 80 proz. Alkohol wurde ein Eiweißkörper Bynin und ein Lipoid, das seinem Stickstoffgehalt nach als Diaminophosphatid angesprochen wird, gelöst. Möglicherweise ist dieses Lipoid ein sekundäres Produkt. Welche Rolle die Phosphatide bei der Malzbereitung spielen, ließ sich nicht sicherstellen, für die Maischen sind sie anscheinend ohne große Bedeutung, vielleicht sind sie an der Aromabildung beteiligt. Gelöst wurden ferner Fette mit hohem Fettsäuregehalt. Sitosterin und Para-Sitosterin sind unverseifbare Anteile. Die flüssigen Fettsäuren des Malzfettes sind aus Öl-, Linol- und Linolensäure zusammengesetzt, die gesättigten Säuren bestehen aus Stearin- und Palmitinsäure.

---

[1]) Wochenschr. Brauerei **32**, 109 und Compt. rend. des trav. du Lab. Carlsb. **11**, 165. — [2]) Z. ges. Brauwesen **38**, 25. — [3]) Wochenschr. Brauerei **32**, 101. — [4]) Z. ges. Brauwesen **38**, 97.

L. Adler[1]) untersuchte die polypeptid- und aminosäureliefernden Enzyme des Malzes und faßt die Ergebnisse folgendermaßen zusammen: Die Optimumtemperatur für die polypeptidliefernden und aminosäurebildenden Enzyme des Malzes liegt genau bei 46° C. Selbst nach einer Maischdauer von 24 Stunden unter Verhinderung einer Bakterienentwickelung ist die Enzymtätigkeit nicht gänzlich zum Stillstand gekommen. Die größte Arbeit wird in den ersten acht Stunden geleistet, vielleicht weil bis zu diesem Zeitpunkt durch die Wirkung einer Phosphatase die Phosphatmenge und damit die Azidität wächst. Die Enzyme liefern die größte Menge an formoltitrierbarem Stickstoff in einer Maische, deren Wasserstoffionenkonzentration durch ein p_H von 4,3—5,0 gekennzeichnet ist. Wir haben es bei der Abhängigkeit der Enzyme von der Wasserstoffionenkonzentration mit einer Zone der besten Wirksamkeit zu tun. Durch spontane Säuerung läßt sich erst nach 12stündiger Maischdauer bei 46° C die optimale Wasserstoffionenkonzentration erreichen. Gegen Hydroxylionen sind die Enzyme weit empfindlicher als gegen Wasserstoffionen, und zwar wird durch Hydroxylionen das polypeptidbildende Enzym leichter zerstört als das aminosäureliefernde. An der Aminosäurelieferung scheint besonders ein Endoenzym beteiligt zu sein, während außerhalb der Zellen die Sekretionsenzyme in gleicher Stärke Polypeptide und Aminosäuren liefern. Auch auf fremde Proteine vermögen unsere Enzyme zu wirken, wobei sie die dem Malz bzw. der Gerste eigentümlichen Eiweißstoffe bevorzugen.

Sudhausarbeit. H. Leberle und R. Lüers[2]) haben bei der Herstellung dreier Versuchssude nach verschiedenen Maischverfahren die Phosphorsäureverhältnisse, Säure und H-Ionenkonzentration und den Eiweißabbau verfolgt. Verff. kommen zu dem Schluß: Die drei Sude wiesen in bezug auf die Phosphate, Säure, H-Ionenkonzentration und Eiweißabbau analytisch sicher feststellbare Unterschiede auf, die sicher auf die Eigenschaften der Biere (Haltbarkeit, Vollmundigkeit, Rezenz usw.) einen Einfluß haben.

Th. Panzer[3]) gelang es, durch Einwirkung von Chlorgas und Ammoniak auf Kohlenhydrate, wie Stärke, Gummi arabicum, Rohrzucker, Maltose und Galaktose, Präparate mit schwacher diastatischer Wirkung zu erzielen. Lassen sich diese Ergebnisse bestätigen, so käme es bei der Enzymwirkung nicht auf die Gesamtkonstitution des Enzymmolekyls, sondern nur auf das Vorhandensein einer oder einiger Atomgruppen an.

---

[1]) Z. ges. Brauwesen **38**, 128. — [2]) Ibid., S. 1. — [3]) Z. physiol. Ch. **93**, 339.

III. Gärungsorganismen und Gärung.

Gärungsorganismen, ihre Kultur, Ernährung, Reizerscheinungen.

Den Einfluß organischer Säuren auf Hefen studierte H. Zikes[1]). Die Hefen sind wie die Schimmelpilze acidophiler Natur. Ihre Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen organischen Säuren ist verschieden. Gegen Buttersäure sind die Hefen stark empfindlich, wenig empfindlich gegen Milchsäure. Gut vertragen wird Weinsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure und Äpfelsäure, weniger gut Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure. Wesentlich für den Grad der Empfindlichkeit ist die Zusammensetzung des Nährbodens.

G. Heinzelmann und J. Dehnicke[2]) untersuchten die Bedingungen einer Anreicherung des Gehaltes des Rohspiritus an höheren Alkoholen durch die Lebenstätigkeit der Hefe. Die untersuchten Rassen, Kulturbrennereihefe und untergärige Bierhefe, zeigen in gleichen Maischen das gleiche Bildungsvermögen für höhere Alkohole. Am geringsten ist die Menge der gebildeten höheren Alkohole in Kartoffelmaische, am höchsten in Getreide- und Maismaischen. Bei Obsthefen ist sie bald höher, bald niedriger als bei den untersuchten Kulturhefen. Kleine Hefeaussaat hat eine Erhöhung der Bildung höherer Alkohole zur Folge, eine größere Aussaat verringert sie. Mit der Erhöhung des Zuckergehaltes einer Maische geht die Bildung höherer Alkohole zurück. Der Einfluß der Temperatur ist gering, ebenso der Einfluß des Lüftens. Von großem Einfluß auf die Bildung höherer Alkohole sind die in den Maischen enthaltenen Stickstoffverbindungen. Asparagin, Ammoniumsalze, selbstverdaute Hefe und Malzkeimauszüge vermindern die Bildung höherer Alkohole. Erhöht wird sie durch Zusatz von Leucin, das in Zuckerlösung quantitativ in Amylalkohol umgewandelt wird. Die Bildung von Amylalkohol ist nach Leucinzusatz zu Maischen um so höher, je ärmer diese an leicht assimilierbaren Stickstoffverbindungen sind.

Zikes[3]) bringt Untersuchungen „Über den gestaltbildenden Einfluß der Temperatur auf Gärungsorganismen“. Diese Untersuchungen erstrecken sich auf Bakterien, Hefen und Schimmelpilze. Bei Bakterien entstehen bei günstigster Vegetationstemperatur die kleinsten und zartesten Individuen. Wechsel der Temperatur beeinflußt die Länge und Dicke der Stäbchen und die Neigung zur Kettenbildung. Bei Hefen bringen niedere Temperaturen wurstförmige Individuen hervor, während höhere Temperaturen mehr kugelige Zellen entstehen lassen. Bei nie-

---

[1]) Allgem. Z. Bierbr. u. Malzf. **43**, 1. — [2]) Z. Spiritusind. **38**, 316. — [3]) Allgem. Z. Bierbr. u. Malzf. 1915, Nr. 4.

driger Temperatur wächst die Neigung zur Bildung von Sproßverbänden. Die Rückbildung abnormer Zellen in normale Formen erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch.

Über den Kern der Hefezelle veröffentlicht Henneberg[1]) neue Untersuchungen, die nicht von fixierten und gefärbten Präparaten, bei denen das zarte Kerngebilde leicht zu Täuschungen führende Gestaltsänderungen erfährt, sondern vom lebenden Kern ausgeht. Die Befunde sind in zwei Tafeln wiedergegeben. Durch die Beobachtung des lebenden Kernes konnten wichtige Feststellungen über die Amöbennatur des Kernes, die Bildung von Pseudopodion, seine Tätigkeit beim Entstehen der Vakuolen, sowie über das Auftreten eines sternförmigen Gebildes, das bei der Tochterkernbildung eine wichtige Rolle spielt, gemacht werden.

Bestandteile der Gärungsorganismen, Gärungsenzyme.

Eingehende Untersuchungen hat W. Henneberg[2]) über das Volutin oder die metachromatischen Körperchen der Hefezelle angestellt. Volutin und metachromatische Körperchen bedeuten nach Verfassers Feststellung dasselbe. Allem Anschein nach ist aber dieser Körper in den verschiedenen Pilzgruppen verschieden. Die als Metachromasie bezeichnete Reaktion würde analog als Guajakreaktion für Oxydasen eine allgemeine Reaktion für eine bestimmte Enzymgruppe sein.

Carl Neuberg[3]) stellte durch Extraktion von Trockenhefe als neuen Bestandteil des Hefeeiweißes Alanin fest. Ferner wurde die Abscheidung von Tryptophan ermöglicht.

J. Meisenheimer[4]) gelang es auf dem Wege der Autolyse, fast alle als Spaltprodukte überhaupt aufgefundenen Monaminosäuren auch in der Hefe nachzuweisen, nämlich: Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin, Prolin, Phenylalanin, Asparagin- und Glutaminsäure, Tyrosin, Tryptophan, nicht ganz sicher Serin und Cystin. Das in der Hefe oft gesuchte Glukosamin wurde aus den Zellrückständen nach der Selbstverdauung isoliert.

Arminius Bau[5]) hat die Haltbarkeit einiger Enzyme studiert und gefunden, daß zu den widerstandsfähigsten Enzymen die Invertase, Maltase und Melibiase, ferner Emulsin, Amygdalase, Karboxylase, Lipase und Eudotryptase gehören. Sehr empfindlich ist die Trehalase und auch die Oxydase, wenig widerstandsfähig Zymase, Katalase, Reduktase und Hefenlab. Was die Menge der in Hefen vorhandenen Enzyme betrifft, so glaubt Verf. annehmen zu dürfen, daß Zymase, Invertase, Maltase, Melibiase, Karboxylase und Katalase reichlich vorhanden sind,

[1]) Wochenschr. Brauerei 32, 125. — [2]) Ibid., S. 301. — [3]) Ibid., S. 317. — [4]) Ibid., S. 325. — [5]) Ibid., S. 141.

weniger reichlich Endotryptase, Oxydase und Reduktase, während Trehalase, Emulsin, Amygdalase, Lipase und Hefenlab nur in geringer Menge nachzuweisen sind.

Ottomar Wolff[1]) hat die Bestimmung der Enzymwirkung der Diastase mit dem Interferometer durchgeführt und gefunden, daß die Wirkung der Diastase proportional der angewandten Menge ist.

Gärungsverlauf.

Gertrud Heinzelmann[2]) berichtet über Versuche mit *Bacillus Delbrücki* zur Säuerung der Zuckerrübenmaischen. Verf. stellte fest, daß rohe geriebene Rüben einen günstigen Nährboden für die Säuerung bilden, daß aber Erhitzung den Nährboden ungünstig beeinflußt. Welches die Ursachen dieser Entwickelungshemmung sind und inwieweit andere Säurebildner widerstandsfähig sind, bleibt noch zu untersuchen.

Das Wesen der natürlichen Bernsteinsäurebildung hat C. Neuberg[3]) verfolgt. Ausgehend von der α-Ketoglutarsäure, $COOH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}COOH$, hat Verf. gefunden, daß diese Säure sowohl von obergärigen und untergärigen Hefen als auch von Hefemazerationssaft in Gärung versetzt wird. Der Verlauf der Gärung ist ein sehr glatter, er führt zur Kohlensäure und zur Bernsteinsäure. Es ist gelungen, innerhalb dreier Tage 99,2 Proz. der Theorie zur Bersteinsäure zu vergären. Aldehyd und Alkohol werden nicht gebildet. Zum Unterschied von der Glutaminsäure, aus der sich nur in Gegenwart lebender und gärender Hefe Bernsteinsäure bildet, entsteht diese Säure aus der α-Ketoglutarsäure unter der Wirkung der Karboxylase, ohne daß die Hefe lebt oder Zucker vergärt.

Auch A. Bau[4]) beschäftigte sich mit der Karboxylase der Hefe.

Carl Neuberg und E. Schwenk[5]) verfolgten die Gärung der Dioxymaleinsäure und fanden, daß unter dem Einfluß verschiedener Hefearten, sowie von Trockenhefe und Hefemazerationssaft die Dioxymaleinsäure bei 16—18° unter Entwickelung von Kohlendioxyd nur Glykolaldehyd liefert.

Technisches.

Einen sehr großen Umfang haben die Untersuchungen über die Arbeitsweise bei der Verwendung von Rohzucker in der Spiritusfabrikation eingenommen. Es sei hier verwiesen auf die Arbeiten von Foth[6]), der auf die Notwendigkeit des Ansäuerns der Maischen bei ausschließlicher Verarbeitung von Rohzucker aufmerksam machte. Ferner berichtet der gleiche Autor[7]) über die kontinuierliche Gärung bei der Verarbeitung

---

[1]) Chem.-Ztg. **39**, 105. — [2]) Z. Spiritusind. **38**, 20. — [3]) Biochem. Z. **71**, 285. — [4]) Wochenschr. Brauerei **32**, 406. — [5]) Biochem. Z. **71**, 104. — [6]) Z. Spiritusind. **38**, 52 u. 112. — [7]) Ibid., S. 114.

von Rohzucker. Ferner teilt Büchler[1]) seine Erfahrungen bei der Verarbeitung von Rohzucker mit. Auch K. Windisch[2]) hat umfangreiche Untersuchungen über das Brennen von Rohzucker angestellt.

Noch umfangreicher sind die Arbeiten über die Verwendung von Rüben in der Brennerei. Hier ist zuerst die Arbeit von E. Lühder[3]) zu nennen, die die Erfahrungen über das Dämpfen, Malzzusatz, Hefe- und Gärführung erörtert. Die Ausbeuten schwankten zwischen 3,82 und 5,00 Liter reinen Alkohols von 1 Zentner Rüben.

Auch F. Ehrlich[4]) hat sich in einem Vortrag mit dem gleichen Gegenstand beschäftigt.

Ferner gibt K. Windisch[5]) eine Anleitung für die Verarbeitung von Zuckerrüben in der Kleinbrennerei. Foth[6]) erörtert die Spiritusausbeute aus Zuckerrüben. Endlich sei noch auf die vielen Mitteilungen aus der Praxis des Rübenbrennens hingewiesen, von denen die von Frh. v. Richthofen[7]) genannt sein sollen.

Verwiesen sei hier auf einen Beitrag[8]) zur Geschichte der Herstellung von Futtereiweiß mit Hilfe der Hefenzucht (Mineralhefe).

Über die Wirkungen, den Nährwert und die Bekömmlichkeit der Nährhefe hat M. Schotelius[9]) eingehende Untersuchungen ausgeführt und kommt zu dem Schluß, daß sich die Nährhefe zur Hebung des körperlichen und seelischen Wohlbefindens und des allgemeinen Kräftezustandes gut bewährt hat.

W. Völtz[10]) kommt auf Grund eingehender Versuche zu dem überraschenden Schluß, daß bei der Umwandlung der Kartoffelnährstoffe durch die Brennerei in Alkohol und Schlempe die vergorene Maische 7,2 Proz. nutzbarer Nährstoffe mehr enthält als das Ausgangsmaterial. In der Kornbrennerei ist die Ausnutzung des Rohmaterials gleich der der Schlempe + Alkohol zu setzen.

IV. Gärungserzeugnisse.

Bier.

H. Will[11]) teilt einige Beobachtungen über die Ausscheidung von oxalsaurem Kalk aus Bier mit. Nur selten ist dieses Vorkommen bis jetzt in reifem Bier beobachtet worden, dürfte aber in pasteurisiertem Bier häufiger sein, als bisher angenommen wurde.

Mit dem Vermögen obergäriger Hefen, Zucker bei der Biergärung zu zersetzen, beschäftigte sich F. Schönfeld[12]). Rohrzucker einer Würze vor der Gärung zugesetzt, wurde von untergäriger Hefe restlos

[1]) Z. Spiritusind. **38**, 129. — [2]) Ibid., S. 121. — [3]) Ibid. **58**, 29. — [4]) Ibid., S. 31. — [5]) Ibid., S. 38. — [6]) Ibid., S. 2. — [7]) Ibid., S. 187 u. 243. — [8]) Ibid., S. 161. — [9]) D. med. Wochenschr. 1915, Nr. 28. — [10]) Z. Spiritusind. **58**, 145, 153, 245. — [11]) Z. ges. Brauw. **38**, 105. — [12]) Wochenschr. Brauerei **32**, 167.

oder nahezu restlos vergoren. Schwach vergärende obergärige Hefe läßt aber unter Umständen $^5/_7$ des zugesetzten Zuckers unzerlegt.

W. Windisch, R. Reimers und F. Hirschbruch[1]) untersuchten den Einfluß des Maischverfahrens, der Azidität, der Lagerzeit und der Heferasse auf den Estergehalt der Biere. Die verschiedenen Maischverfahren gaben im Estergehalt ganz verschiedene Biere. Den niedrigsten Estergehalt hatten die Infusionsbiere, höher war der der Eiweißrastbiere, ungleich höher war er bei den Säuerungsbieren. Beim Lagern glichen sich die Unterschiede im Estergehalt etwas aus.

Bei der Säuerung der Maische mittels Buttersäurepilzes betrug der Estergehalt, gemessen an der Verseifungszahl 17,55 bzw. 25,4, im vergorenen Bier 28,55 bzw. 34,85. Der Pilz hatte also in der Maische bereits erhebliche Estermengen gebildet, die bei der Gärung noch anstiegen.

Beim Entkohlensäuern des Bieres fällt die Verseifungszahl sehr stark, so beim Schütteln des Bieres und Filtrieren von 25,45 auf 4,45. Schon beim Stehen des Bieres in geöffneter Flasche sinkt der Estergehalt erheblich.

Bekannt ist, daß verschiedene Hefen ein ganz verschiedenes Esterbildungsvermögen haben. Verff. fanden bei Vergärung der gleichen Würze unter gleichen Bedingungen folgende Werte:

	Verseifungszahl
Hefe Frohberg	10,9
Hefe Saaz	13,6
Porterhefe	17,65
Weinhefe	20,2
Logoshefe	13,1

Diese Befunde sind deshalb interessant, weil die Hefe Frohberg ein höheres zymatisches Vermögen hat als Hefe Saaz. Die Esterbildung ist eine davon unabhängige enzymatische Funktion.

Alkohol.

G. Reif[2]) gibt eine neue Bestimmungsmethode von Methylalkohol neben Äthylalkohol, die darauf beruht, daß Methylalkohol auch neben Äthylalkohol mit Methylsulfid Trimethylsulfinjodid bildet, das als feste in Äther unlösliche Substanz erhalten werden kann und sich in wässeriger Lösung mit Silbernitrat titrieren läßt. Die Reaktion der Sulfindarstellung verläuft nach der Gleichung: $CH_3J + (CH_3)_2S = (CH_3)_3SJ$.

Delbrück[3]) berichtet über die Herstellung von Aceton durch Gärung im Großbetrieb in einer Fabrik in Arensdorf. Bei der Gärung entstehen $^2/_3$ Alkohol und $^1/_3$ Aceton, so daß es der Technik gelingen

[1]) Wochenschr. Brauerei 32, 1. — [2]) Arb. a. d. K. Gesundheitsamt 50, 50. — [3]) Z. Spiritusind. 38, 91.

wird, größere Mengen des wertvollen Stoffes herzustellen. Als Rohmaterial dienen Kartoffeln, die eine ähnliche Vorbehandlung erfahren wie bei der Spiritusgewinnung.

Essig.

Die Betriebsarten bei der Herstellung von Weinessig schildert in einer zusammenfassenden Arbeit J. Rothenbach[1]). Über die Malzessigfabrikation in Australien berichtet Förster[2]); über die Herstellung von Kräuteressigen H. Wüstenfeld[3]). Wüstenfeld[4]) teilt ferner seine Versuche über die Malzessigfabrikation aus Brauereivorderwürzen mit. Endlich stellte Wüstenfeld[5]) Versuche über die Gewinnung von Alkoholessig aus Rohzuckerlösungen an.

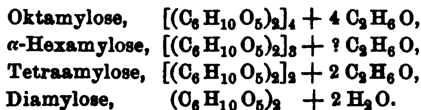
V. Stärke.

George Clark[6]) erhielt durch Auslaugen von Weizen mit 0,2 proz. Salzsäure einen amorphen, phytinähnlichen Stoff, der mit konzentrierter Salzsäure in Inosit und Phosphorsäure gespalten werden konnte.

Francis C. Frary und Arthur C. Dennis[7]) studierten den Einfluß von gasförmiger Salzsäure auf bei 105° getrockneter Stärke. Die Salzsäure wird rasch unter Bildung von löslicher Stärke verschluckt. Bei höheren Temperaturen bildet sich daneben Dextrin.

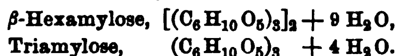
Pringsheim[8]) bringt einen Überblick über die neueren Ergebnisse der Stärkechemie. Da man nur auf die sehr rasch verlaufenden Abbauvorgänge angewiesen ist, so hält es schwer, einen Einblick in das Molekül zu gewinnen. Ein Schritt vorwärts ist durch die Arbeiten Schardingers geschehen, dem es gelang, durch ein auf Stärke spezifisch wirkendes Bakterium zu neuen, höher molekularen, kristallinischen Produkten zu gelangen, die als kristallisierte Dextrine aufgefaßt werden können. Bekannt sind durch die Arbeiten Schardingers und Pringsheims folgende sechs Körper der neuen Zuckerverbindungen:

α-Reihe.



Oktamylose,	$[(C_6H_{10}O_5)_2]_4 + 4\,C_2H_6O$,
α-Hexamylose,	$[(C_6H_{10}O_5)_2]_3 + ?\,C_2H_6O$,
Tetraamylose,	$[(C_6H_{10}O_5)_2]_2 + 2\,C_2H_6O$,
Diamylose,	$(C_6H_{10}O_5)_2 + 2\,H_2O$.

β-Reihe.



β-Hexamylose,	$[(C_6H_{10}O_5)_3]_2 + 9\,H_2O$,
Triamylose,	$(C_6H_{10}O_5)_3 + 4\,H_2O$.

[1]) Deutsche Essigind. 1915, S. 156. — [2]) Ibid., S. 141. — [3]) Ibid., S. 163. — [4]) Ibid., S. 181. — [5]) Ibid., S. 204. — [6]) Journ. Chem. Soc. **107**, 360. — [7]) Journ. of Ind. and Engin. Ch. **7**, 214. — [8]) Wochenschr. Brauerei **32**, 143.

Auf Grund des Verhaltens der Stärke bei der Vergärung durch *Bac. macerans* und einer angenommenen Formulierung der Triamylose kommt Pringsheim zu einer Hypothese, nach der er die Stärke als einen polymeren Ringzucker mit der Triamylose als Grundkomplex angesehen wissen will.

Jahn & Co.[1]) (Arnswalde) wurde eine Reibe für Kartoffeln, der eine höhere Ausbeute an Stärke nachgerühmt wird, patentiert. Die Reibe trägt auf einer der Trommelachse konzentrischen Fläche eine größere Anzahl von vierkantigen Metallstäben, welche Messerschneiden vertreten. Beim Stumpfwerden einer Kante ist nur eine Drehung des Stabes um 90° nötig.

Eduard Kunz[2]) hat die Wirkung der Flußsäure bei der Verzuckerung der Stärke studiert und fand, daß die Flußsäure nur $^1/_{17}$ der invertierenden Kraft von Salzsäure hat. Bei niedriger Säurekonzentration und Kochen unter Luftdruck ist nur nach verhältnismäßig langer Zeit ein höherer Verzuckerungsgrad erreichbar. Wird der Druck und damit die Temperatur gesteigert, so tritt Zersetzung des gebildeten Zuckers ein. Wird die Säuremenge gesteigert, so erfolgt rasch Zersetzung und Reversion der Dextrose. Hiernach ist die Flußsäure zur Inversion der Stärke viel weniger brauchbar als Salzsäure oder Schwefelsäure.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 283150. — [2]) Z. Spiritusind. 38, 295.

Fette, Wachse und Mineralöle.

Von **D. Holde.**

A. Fette.

Wirtschaftliches.

Zur Milderung der seit dem Vorjahr erheblich gestiegenen Fettknappheit sind seitens der Behörden eine Reihe von Maßnahmen getroffen worden, welche bereits in der Tagespresse bekannt gemacht und erörtert sind. Die Durchführung dieser Maßnahmen ist seit längerer Zeit ebenso wie die Organisation der Gewinnung von Harz aus einheimischen Kiefern dem Kriegsausschuß für Fette und Öle, Berlin, übertragen worden, welcher unter Aufsicht des Reichskanzlers steht. Hierdurch ist einer Zersplitterung der Kräfte vorgebeugt.

Dem Kriegsausschuß stehen Berater aus allen in Frage kommenden behördlichen, wissenschaftlichen, industriellen, landwirtschaftlichen und Handelskreisen zur Seite.

Von den einzelnen in Angriff genommenen Maßnahmen bzw. technischen Fragen, welche der Prüfung und Förderung seitens des Kriegsausschusses unterliegen, seien, soweit ihre Erwähnung hier von Interesse erscheint, folgende hervorgehoben:

1. Wiederaufnahme der Gewinnung von Ölen aus solchen Ölsaaten bzw. Ölfrüchten, welche früher zur Zeit genügender Einfuhr nicht oder nur vorübergehend zur Ölgewinnung im Inland herangezogen wurden: Sonnenblumen-, Bucheckern-, Kirschkernöl, Traubenkernöl, Walnußöl usw.

2. Der gesteigerte Anbau von heimischen Ölsaaten, wie Raps-, Hederich-, Leinsamen usw.

3. Die Gewinnung der Fettreste aus den Spülabgängen der Schlächtereien, Wurstfabriken, Kasernen, Krankenhäuser, großen Hotels usw. durch sogenannte Fettfänger, welche in die Ab-

leitungen für die Spülwässer an Ort und Stelle eingebaut werden [1]). Der hierbei aufgefangene Schwimmschlamm enthält durchschnittlich 40 Proz. Fett, das in ziemlich reinem Zustande nach Ansäuern des Schlammes mit verdünnten Mineralsäuren gewonnen werden kann. Solche neuerdings vielfach eingebauten Fettfänger sind R. Schilling unter D. R.-G.-M. Nr. 631898 und 631899 vom 17. Juni 1915 geschützt [2]). Der Kriegsausschuß selbst empfiehlt einen ähnlichen neueren Fettfänger von Bovermann, bei welchem im Gegensatz zu dem Schillingschen System der die Fremdstoffe enthaltende Sinkschlamm besonders abgefangen wird.

4. Die Fettgewinnung aus städtischen Kanalisationsabwässern, über welche im vorjährigen Bericht vom Ref. schon einige Mitteilungen gemacht wurden.

Während die Einzelfettfänger bereits in großer Zahl in den genannten Betrieben eingebaut sind und mit Erfolg ausgenutzt werden, befindet sich die Fettgewinnung aus den zentral gesammelten und in Klärbecken geleiteten oder durch mechanische Vorrichtungen, z. B. Riehnsche Siebscheiben, von festen Anteilen getrennten städtischen Abwässern noch im Versuchsstadium.

Paulmann [3]) ist ebenso wie die übrigen Vertreter der Fettgewinnung aus Klärbeckenschlamm der Ansicht, daß die auf Riehnschen rotierenden Siebscheiben aus Kanalisationswässern gewonnenen festen Rückstände, wie sie z. B. in Dresden gesammelt werden, wegen ihres wesentlich geringeren Fettgehaltes weniger als die Klärbeckenschlamme zur Fettgewinnung geeignet sind. Diese Ansicht dürfte des näheren darin begründet sein, daß die feinen, im Kanalisationswasser emulgierten Fetteilchen sich bei dem äußerst langsamen Strömen des Wassers im Klärbecken eher mit dem übrigen Schlamm absetzen als bei den rotierenden Siebscheiben.

Der Verf. deutet selbst eine Verbesserung der bisherigen Fettgewinnung aus Klärschlamm an, welche auf einer Herabminderung des bis zu etwa 95 Proz. betragenden Wassergehaltes der ursprünglichen Klärschlammasse auf 40 Proz. durch maschinelle Hilfsmittel beruht.

Allerdings steht der Ausnutzung der bisherigen Fettgewinnung aus den Rückständen der Kanalisationswässer zurzeit bis zu einem gewissen Grade der Umstand entgegen, daß naturgemäß die Fettabgänge aus den Haushaltungen wegen der großen Knappheit an Fetten und Seifen sehr

[1]) Eine zusammenfassende Abhandlung über diesen Gegenstand hat P. M. Grempe veröffentlicht, Seifensiederztg. 42, 846 (1915); s. auch D. R.-P. Nr. 287432 vom 17. Dezember 1912 von F. L. Graf, betreffend einen Fettfänger für häusliche und industrielle Abwässer, Seifensiederztg. 42, 889 (1915). — [2]) Seifensiederztg. 42, 662 (1915). — [3]) Chem.-Ztg. 39, 792 (1915) und Z. angew. Ch. 28, 685 (1915).

gering geworden sind. Dagegen bieten die hohen Preise der zu gewinnenden Fette, auch wenn sie noch unverseifbare Öle (15—20 Proz.) enthalten, einen erhöhten Anreiz, die Gewinnung des Klärschlammfettes zu verfolgen. Den Einzelfettfängern gegenüber bietet die Fettgewinnung aus Klärschlamm und anderen Rückständen aus Kanalisationswässern den Vorzug, daß bei ihr die Fette aus wasserlöslichen, aus den Haushaltungen usw. abgehenden, bei den Einzelfettfängern gänzlich verloren gehenden Seifen als Kalk- oder Magnesiaseifen niedergeschlagen oder als freie Fettsäuren wiedergewonnen werden. Dagegen enthält der Klärschlamm im Gegensatz zu dem in den Einzelfettfängern der Schlächtereien usw. aufgefangenen Fettschlamm infolge der im Klärschlamm vor sich gehenden Zersetzungen durch Mikroorganismen das Fett in sehr unreinem Zustande und kein Glycerin; und, wie schon erwähnt, ist der hohe Wassergehalt (bis zu 95 Proz.) ein ebenfalls Schwierigkeiten bietender Faktor.

Ein Verfahren von W. Wurl in Berlin-Weißensee[1]), D. R.-P. Nr. 286 664, dessen Anwendung vom städtischen Tiefbauamt in Dresden in Aussicht genommen bzw. erprobt werden soll, betrifft die Verarbeitung der aus Kanalisationswässern auf Rechen- und Siebanlagen nach den Patenten Riehn-Wurl gewonnenen, 60—70 Proz. Wasser enthaltenden Rückstände auf Fett mittels Extraktion durch Lösungsmittel. Hierzu werden die Rückstände in einer Trockenkammer (heizbare Trommel) erst genügend vorgetrocknet. Der Wassergehalt der ungetrockneten Rückstände wird vom Tiefbauamt Dresden zu 80—82 Proz. angegeben. Man darf wohl annehmen, daß man es bei solchen Rückständen mit einem schwankenden Wassergehalt zu tun hat.

5. Biologische Herstellung von Fett aus Hefe. Lindner hat festgestellt, daß der Hefepilz Endomyces vernalis bis zu etwa 40 Proz. Fett enthält[2]). Nach einem Bericht von A. Welter[3]) studiert seit einiger Zeit eine besondere Abteilung im Institut für Gärungsgewerbe unter Leitung von Lindner die Frage der Züchtung der genannten Fetthefe auf Nährlösungen, welche Zucker und Mineralsalze enthalten. Das aus der Fetthefe extrahierte Fett ist flüssig und bildet eine gute Kernseife.

6. Einführung von Fettersatzstoffen bei Buchdruck-, Anstrichfarben, Lacken usw. Es hat sich gezeigt, daß auch hier einheimische, zum Teil aus Steinkohlenteer gewonnene Stoffe, z. B. Auflösungen von Kumaronharz in fettfreien Ölen usw. geeignete Ersatzprodukte sind.

[1]) Seifenfabrikant **35**, 938 (1915). — [2]) Umschau **52**, 1027 (1915). — [3]) Seifenfabrikant **35**, 845 (1915).

Theoretisch-chemische und physiologische Arbeiten.

S. Fokin[1]) hat die Einwirkung von Phosphorpentoxyd und Chlorzink auf die Glyceride der Oxystearinsäure und Rizinolsäure geprüft. Bei beiden Reaktionen entstehen unter Wasserabspaltung die Glyceride der entsprechenden ungesättigten Säuren, nämlich aus dem Glycerid der Oxystearinsäure Glyceride von zwei isomeren Ölsäuren (Doppelbindung zwischen 13—12 und 12—11) und aus dem Glycerid der Rizinolsäure die Glyceride der beiden Linolsäuren. Bei der Einwirkung der genannten Agenzien auf freie Rizinolsäure und Oxystearinsäure entstehen innere Anhydride und außerdem Phosphorsäuren.

Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Tririzinolein im CO_2-Strome während 5—10 Stunden entsteht ein kautschukartig festes Glycerid; ein ähnliches Produkt entsteht aber bei der entsprechenden Einwirkung von $ZnCl_2$ auf die beiden Leinölsäuren (13—12 und 12—11), so daß hiernach die OH-Gruppe nicht an der Bildung der kautschukähnlichen Masse teilzunehmen braucht. Da Sonnenblumenöl, welches aus dem Glycerid der normalen Leinölsäuren (13, 12) besteht, bei der letzterwähnten Reaktion kein kautschukähnliches Produkt gibt, so sieht Fokin die Ursache der Bildung des letzteren in der konjugierten Doppelbindung der zweiten Linolsäure und hält das kautschukähnliche Produkt für ein Polyprenderivat. Die abgeschiedenen Lösungen haben die hohen Molekulargewichte 3083—4320.

H. Freundlich und J. H. Gann[2]) prüften die Frage, ob sich Fette in Chloroformlösungen gegenüber chloroformlöslichen Farbstoffen wie Kolloide verhalten. Es zeigte sich, daß reine Fette in Chloroformlösung Methylenblau nicht stärker aufnehmen als Chloroform selbst. Die Aufnahme erhöht sich aber bei unreinen, säure-, wasser- oder seifenhaltigen Fetten oder säurehaltigem Walrat. Z. B. gibt eine mit verdünnter NaOH-Lösung neutralisierte Chloroformlösung von säurehaltigem Walrat eine stärker adsorbierende Milch, welche der von Holde beschriebenen Emulsion von Wasser in kalkseifenhaltigen Mineralölen gleicht und als disperse Phase eine von seifehaltigen Membranen umhüllte wässerige Seifenlösung enthält.

A. E. Porter[3]) prüfte systematisch die Einwirkung von Glycerinextrakten verschiedener Organe des tierischen Körpers, z. B. Pankreas, Thymus, Lymphdrüsen, Knochenmark, verfetteter Nieren usw., auf Fette, Lecithin und Wachse in 20proz. Lösungen oder Emulsionen, wobei als

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1027 (1914) durch Chem. Z. **86** (5. F., **19**), 935 (1915). — [2]) Internat. Z. f. Biol. **2**, 1—18 durch Seifenfabrikant **35**, 895 (1915). — [3]) Münch. med. Wochenschr. **61**, 1975 (1914) durch Chem. Z. **86** (5. F., **19**), 955 (1915).

17*

Lösungsmittel Benzol, Xylol, als Emulsionsmittel Alkohol oder Wasser benutzt wurden. Ohne Chlorcalcium als Aktivierungsmittel waren die Organextrakte unwirksam. Alkohol wirkt besonders auf Glyceride spaltungsbeschleunigend. Pankreas von Ochs, Schaf, Schwein und Mensch, Leber von den gleichen Organismen sowie von Kaninchen und Meerschweinchen spalten Olivenöl. Tristearin wird ebenfalls von den meisten der vorgenannten Organe gespalten.

Auch wachsspaltende Fermente finden sich in großer Zahl in den Organen.

H. Pick[1]) hat eine kompilatorische lesenswerte Studie über die neueren Forschungen über die Konstitution der Seifenlösungen mit besonderer Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit und Viskosität nach den Arbeiten von Mc Bain und seinen Mitarbeitern Bernburg, Taylor, Cornish, Bowden und Martin, sowie von F. Goldschmidt und Weißman veröffentlicht.

Als wichtigstes Ergebnis der Arbeiten von Mc Bain und Martin wird hervorgehoben, daß der Hydrolysengrad der verdünnten Seifenlösungen nicht das hohe Äquivalentleitvermögen der letzteren erklären kann, vielmehr muß dieses auf hoch geladene Aggregate oder Mizellen zurückzuführen sein, deren Leitvermögen mit demjenigen gewöhnlicher Ionen vergleichbar ist.

Zusammensetzung einzelner Fette.

J. Klimont und K. Meyer[2]) haben den von ihnen festgestellten Befund an Heptadecylsäure (Margarinsäure) in Gänsefett durch fraktionierte Fällung der aus dem festen Glycerid erhaltenen Fettsäuren gestützt, daneben wiesen sie Palmitinsäure, Ölsäure (durch die Elaidinierung des Glycerids) und Linolsäure durch Bromierung nach.

L. S. Palmer und P. A. Wright[3]) fanden beim Bromieren von Baumwollsaatöl ein bei 58—58,5° schmelzendes Tetrabromid des Linolsäureäthylesters, $C_{17}H_{3}Br_{4}CO_{2}C_{2}H_{5}$, das sich von Linoltetrabromid (F. 113—115°) durch größere Löslichkeit in 95proz. Alkohol, Eisessig, Petroläther usw. unterscheidet.

Heiduschka und Wallenreuter[4]) fanden in den unverseifbaren, mit Digitonin nicht zu trennenden Bestandteilen des Öles von Nux vomica (Brechnuß) durch Fraktionierung mittels kaltem Petroläther ein Phytosterin, $C_{27}H_{46}O + H_{2}O$ oder $C_{27}H_{44}O + H_{2}O$, Schmelzp. 158°, und einen Alkohol, $C_{35}H_{57}OH$ oder $C_{35}H_{59}OH$, Schmelzp. 188°, ohne

[1]) Seifenfabrikant **35**, 255, 279, 301, 321 (1915). — [2]) Monatsh. Ch. **36**, 281 (1915). — [3]) Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**, 822 (1914) durch Chem. Z. **86** (5. F., **19**), 880 (1915). — [4]) Arch. pharm. durch Chem. Z. **86**, II, 617 (1915).

Doppelbindung in der Seitenkette. Mittels Essigsäureanhydrid ließ sich noch das schwer-lösliche Acetat eines Alkohols, $C_{35}H_{57}OH$, und das leichter lösliche Acetat eines Alkohols, $C_{34}H_{56}OH$, erhalten.

H. Matthes und L. Rath[1]) stellten die Konstanten von Strophantusöl fest. Das Öl ist salbenartig, grün, von narkotischem Geruch, hat Jodzahl 95, Verseifungszahl 190, spez. Gew. roh 0,900, gereinigt 0,925, Hehnerzahl 93,9, R. M.-Zahl 1,3, Elaidinreaktion negativ. Es enthält 21 Proz. gesättigte, aus Stearin- und Palmitinsäure (3 : 7) und 73 Proz. ungesättigte Säuren (Linolsäure und Ölsäure 2 : 8).

Marcusson und Böttger[2]) stellten fest, daß die Klupanodonsäure fast ausschließlich mit flüssigen Fettsäuren zusammen an Glycerin in den Tranen gekuppelt ist, und daß sie auch in kleinen Mengen bis zu 0,07 Proz. in Knochenölen vorkommt. Die Abscheidung geschah über die Oktobromide.

Wissenschaftlich- und technisch-analytische Methoden.

H. Matthes und L. Rath[3]) geben eine praktische Verbesserung der Trennung von Dioxy- und Tetraoxystearinsäuren, welche nach Hazura bei der Oxydation von Ölsäure und Linolsäure in alkalischer Lösung gewonnen werden. Die Trennung geschieht statt nach Hazura durch Schütteln mit 2 Liter Äther für 20 g Säuregemisch durch direktes Extrahieren im Soxhlet.

A. Grün und J. Janko[4]) haben die Methode von Tortelli und Jaffé zum Nachweis von Tranen (Grünfärbung des in Chloroform und Eisessig gelösten Öles auf Zusatz von 10proz. Brom-Chloroformlösung) nachgeprüft und, abgesehen von älteren Proben Menhaden- und Sardinentran sowie von völlig gehärteten Tranen, im allgemeinen für brauchbar gefunden. Sie geben für den Nachweis besondere Vorschriften. In der Praxis sind die gehärteten Trane meistens nicht völlig, d. h. bis zum Verschwinden der Tortellischen Reaktion, gehärtet, so daß diese für die Mehrzahl der gehärteten Trane brauchbar ist.

J. Davidsohn[5]) fand allerdings, daß die Tortelli-Jaffésche Probe nicht genügend zuverlässig ist, da sie sowohl bei einzelnen Tranen mehrfach versagte als auch deutlich bei einzelnen tranfreien Pflanzenölen, z. B. gehärtetem Leinöl, eintrat.

Einen interessanten Vorschlag zur Bestimmung der Oxyfettsäuren in Fetten macht Th. Zerewitinoff[6]). Das Verfahren beruht darauf, daß Magnesiumjodmethyl mit hydroxylhaltigen Verbindungen quantitativ

---

[1]) Arch. pharm. durch Chem. Rev. **22**, 14 (1915). — [2]) Chem. Rev. **21**, 180 (1914). — [3]) Arch. pharm. **252**, H. 9 durch Chem. Rev. **22**, 15 (1915). — [4]) Seifenfabrikant **35**, 253 (1915). — [5]) Seifensiederztg. **42**, 678 (1915). — [6]) Z. f. analyt. Ch. **52**, 729 (1913) durch Seifensiederztg. **42**, 996 (1915).

Methan abscheidet: $CH_3MgJ + R.OH = CH_4 + R.O.MgJ$. Da auch das Hydroxyl der Karboxylgruppe der Fettsäuren wie die übrigen alkoholischen Hydroxyle reagiert, so werden die Fettsäuren noch titriert und hieraus die Karboxylhydroxyle berechnet, deren Menge von der gesamten aus dem abgeschiedenen Methan berechneten Hydroxylmenge abgezogen wird.

Die Behandlung mit Magnesiumjodmethyl geschieht nur bei den abgeschiedenen gesamten Fettsäuren in Pyridinlösung, welche gegen das Reagens indifferent ist.

Der Streit zwischen Hanns Fischer und Buchner über die Reinheitskriterien von afrikanischem Bienenwachs geht weiter.

Ersterer[1]) erklärt die Angabe Buchners in Benedikt-Ultzer, daß die bei der Stearinsäureprobe nach mehreren Stunden ausfallenden geringen gelben, amorphen Anteile besonders bei afrikanischem Wachs belanglos seien, für irrtümlich. Er macht auf die schon von Berg hervorgehobenen Fehlerquellen der Stearinsäurebestimmung aufmerksam und schließt, daß die von Buchner für anormal erklärten Wachse durchweg verfälscht waren, wenn sie positiven Ausfall der Stearinsäureprobe ergaben. Er ist auch der Ansicht, daß die von Buchner befürwortete Erweiterung der Hüblschen Grenzzahlen für Bienenwachs unerwünschte Unsicherheit in die Analyse der Bienenwachse hineinbringe.

Einen interessanten neuen Vorschlag zur recht einfachen Bestimmung der Acetylzahl von Ölen und Fetten macht Holland[2]). Das acetylierte Fett wird, mit Ceresin versetzt, mit heißem Wasser von Essigsäureanhydrid und Essigsäure befreit. Hierauf wird die Verseifungszahl des acetylierten Fettes und des nicht acetylierten Fettes bestimmt. Die Differenz zwischen ersterer und letzterer ergibt die Acetylzahl. Freie in dem Fett vorhanden gewesene Säuren werden vorher bestimmt.

H. Dubovitz[3]) stellte fest, daß die bekannte Erscheinung der Nachfärbung von mit Stärkekleisterindikator titrierten Jod-Jodkalilösungen (z. B. bei Ermittelung der Jodzahl von Fetten) auf Gegenwart von salpetriger Säure im destillierten Wasser beruht. Diese Säure findet sich stets in der Laboratoriumsluft, da sie schon durch die Flamme des Bunsenbrenners neben Ozon erzeugt wird und aus der Luft in die Titrierflüssigkeiten beim Schütteln diffundiert. Die Blaufärbung entsteht immer wieder, solange noch Jodkali oder Jodnatrium in der Flüssigkeit vorhanden ist. Letzteres entsteht aber bei der Titration von Jod mit Thiosulfat. Die nachträgliche Blaufärbung ist daher bei Jodtitrationen zu vernachlässigen.

[1]) Z. öffentl. Ch. **21**, 53, 145 (1915). — [2]) Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 482 (1914) durch Seifensiederztg. **42**, 49 (1915) — [3]) Chem.-Ztg. **39**, 33 (1915).

Für die Bestimmung der Jodzahl empfiehlt H. Dubovitz[1]) die Methode von Winkler, bei welcher das in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöste Fett mit 25 ccm einer Bromatlösung (33,5 g Kaliumbromat, 40 g BrK in 1 Liter Wasser) versetzt wird. Nach zwei Stunden wird unter Zusatz von 1 g JK in 150 ccm Wasser das frei werdende Jod in bekannter Weise mit Thiosulfat titriert. Die Vorzüge der Methode sind Schnelligkeit der Bereitung des Reaktivs, Einfachheit, Beständigkeit und Billigkeit der Lösung.

Kreis und Roth[2]) haben weitere Mitteilungen über ihre Methode zum Nachweis des Rüböls mittels des „Fraktionsschmelzpunktes" gemacht. Liegt dieser in der II. Fraktion unter 50°, so ist Rüböl vorhanden.

Zum Nachweis von Galle in Seifen — Gallseifen sind meistens Gemische von kalt gerührter Kokosseife mit frischer Ochsengalle — benutzte F. Steinitzer[3]) die Pettenkofersche Reaktion der Gallensäuren (vorwiegend Glykochol- und Taurocholsäure) und deren Abkömmlinge und Salze. Sie besteht im Auftreten einer starken Rot- bis Violettfärbung der mit starker Schwefelsäure und Zucker erhitzten wässerigen Seifenlösung. Bei Gegenwart von Ultramarin in der Seife muß dieses erst aus der wässerigen Lösung durch Absitzenlassen entfernt werden, da bei dem nachfolgenden Zersetzen der Seifenlösung mit Mineralsäure zwecks Abscheidung der Fett- und Gallensäuren der aus Ultramarin entwickelte Schwefelwasserstoff die Pettenkofersche Reaktion beeinträchtigt oder verhindert.

Stiepel[4]) hat einen Schüttelkolben mit graduiertem Hals vorgeschlagen, in welchem die sogenannte Schaumzahl von Seifen als Kriterium der Waschwirkung bestimmt wird. Das Verfahren hat sich inzwischen in der Technik und in den Untersuchungslaboratorien eingeführt und ist neuerdings von M. Steffan[5]) dazu benutzt worden, den Einfluß von Saponin und von hartem Wasser auf die Schaumzahl der Seifen festzustellen. Es zeigte sich, daß Saponin die Schaumkraft der Seifenlösungen in weichem Wasser erniedrigt, ebenso wie umgekehrt die Seife die Schaumkraft des Saponins herabsetzt. Daher erscheint Saponinzusatz zu gewöhnlichen Seifen unzweckmäßig und nur bei seifenarmen oder seifenfreien Waschpulvern vorteilhaft. Zusätze von hartem Wasser zu Seifenlösungen erniedrigten infolge Bildung unlöslicher Magnesia- und Kalksalze die Schaumzahl, während bei Saponinlösungen ein solcher Einfluß nicht zu erkennen war. Daher ist Saponinzusatz besonders bei seifenarmen oder seifenfreien Waschmitteln bei Benutzung harten Wassers zu empfehlen.

---

[1]) Chem.-Ztg. **39**, 744 (1915). — [2]) Chem.-Ztg., Rep., **39**, 366 (1915). — [3]) Chem. Rev. über die Fett- und Heizindustrie **22**, 69 (1915). — [4]) Seifensiederztg. **41**, 347 (1914). — [5]) Ibid. **42**, 1, 23, 68, 115, 137 (1915).

Der Verf. prüfte auch mittels der Stiepelschen Methode die Patente von Walther Schrauth[1]), nach denen durch Zusätze von freier Rizinolsäure oder Türkischrotöl zu schwach schäumenden Seifen deren Schaumkraft erhöht werden soll; er fand die Wirkung dieser Zusätze bei Toiletteseifen, die ohne Kokosfett hergestellt waren, bestätigt. Es ist dies wichtig, weil dadurch das zur Erhöhung der Schaumkraft den Toiletteseifen sonst vielfach beigefügte Kokosfett, welches durch Saponinzusatz nicht entbehrlich gemacht werden kann, tatsächlich entbehrlich wird. Aber hartes Wasser erniedrigt auch die Schaumkraft der Schrauthschen Seifen. Auch den Einfluß der Konzentration von Schmierseifenlösungen sowie der Wasserhärte auf Schaumvermögen dieser Seifen hat Verf. geprüft. Endlich stellte er fest, daß die Sunlightseife kein besseres Schaumvermögen zeigt als andere analog hergestellte Seifen.

Technologische Fortschritte.

Der Streit zwischen W. Normann, Meigen und Bartels auf der einen und E. Erdmann auf der anderen Seite über die Frage, ob bei der Fetthärtung mittels Nickeloxyd als Katalysator nach Erdmann-Bedford metallisches Nickel entsteht (Normanns Standpunkt) und den eigentlichen Katalysator bildet und ob demnach das Verfahren der letzteren Autoren in den Erfindungsbereich des Normannschen Fetthärtungsverfahrens eingreift, oder ob nach Erdmanns Annahme ein sauerstoffarmes Nickeloxyd, sogenanntes Nickelsuboxyd, das wirksame Katalysatorprinzip bei der Oxydhärtung ist, wurde im verflossenen Berichtsjahr lebhaft fortgesetzt und scheint sich aus folgenden, auch ein erhebliches wissenschaftliches Interesse beanspruchenden Gründen weiterhin zugunsten der Normannschen Ansicht zu entwickeln:

Bemerkenswert ist zunächst, daß sowohl Erdmann[2]) als auch Siegmund und Suida[3]), welche den Erdmannschen Standpunkt neuerdings zu stützen suchten, bereits die Bildung von metallischem Nickel, wenn auch nur in Spuren, bei der Oxydhärtung zugeben. Wegen dieser spurenhaften Bildung wollen sie einen Einfluß des gebildeten metallischen Nickels auf den Verlauf der Fetthärtung in Abrede stellen. Schon Normann und Pungs[4]) wie auch Bosshard und Fischli[5]) haben aber die an dieser Stelle[6]) erwähnte Feststellung von Meigen und Bartels bestätigt, wonach Nickeloxyde nur dann als Katalysatoren bei der Fetthärtung wirken, wenn sie vorher, wenigstens teilweise, zu Metall reduziert werden.

---

[1]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 360 (1914). — [2]) Journ. pr. Ch. **91**, 469 (1915); Chem.-Ztg. **40**, 576 (1915). — [3]) Journ. pr. Ch. **91**, 442 (1915). — [4]) Chem.-Ztg. **39**, 29 (1915). — [5]) Z. angew. Ch. **28**, 365 (1915). — [6]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 348 (1914).

Die Haupteinwände Erdmanns[1]) gegen die Arbeiten von Normann sowie von Meigen gründen sich nun auf folgende, von diesem Autor aber nunmehr[2]) gründlich experimentell widerlegte Behauptungen:

Der Normannsche und Meigen-Bartelssche Befund von metallischem Nickel bei der mit Nickeloxyd ausgeführten katalytischen Reduktion von Fetten soll

1. auf Verwendung unreiner Öle, die an sich auch ohne Wasserstoffzufuhr Metalloxyde reduzieren,

2. auf Anwendung zu hoher Temperaturen, Überhärtung der Fette und Anwendung zu großer Katalysatormengen,

3. auf Anstellung der auf metallisches Nickel im gebrauchten Katalysator hindeutenden Nickelkarbonylreaktion bei zu hoher Temperatur (90°), bei der Kohlenoxyd Nickeloxyd unter Bildung von CO_2 zu Nickel reduziere,

4. auf Rechenfehlern beruhen.

Die völlige Widerlegung dieser Erdmannschen Behauptungen bringen die angegriffenen Autoren dadurch, daß sie zeigen, wie auch bei Vermeidung der von Erdmann bemängelten, zur Nickelbildung führenden Fehlerquellen unzweifelhaft deutliche Nickelbildung bei der katalytischen Reduktion von Fetten mittels Nickeloxyd nachzuweisen ist.

Das Nickeloxydverfahren Erdmanns und Bedfords würde damit immer noch dem wissenschaftlichen Prioritätsbereich der Erfindung von Normann (D. R.-P. Nr. 141029 vom 14. August 1902) angehören. Dem widerspricht nicht der gute technische Effekt des Oxydkatalysators.

Es entfällt damit aber auch der von Erdmann versuchte Nachweis, daß bei der Nickeloxydkatalyse ein intermediäres Suboxyd oder eine diesem nahestehende niedere Oxydationsstufe des Nickels der wirksame Katalysator ist. Letztere Annahme dürfte vielmehr so lange als nicht exakt bewiesene Hypothese anzusehen sein, als der Nachweis von metallischem, als Katalysator für Fettreduktion von Normann zuerst erkanntem Nickel bei der Nickeloxydkatalyse nicht widerlegt ist.

Sehr bemerkenswert sind auch diejenigen, für die technische Bewertung des Nickeloxydverfahrens wichtigen Versuche Meigens, aus denen hervorgeht, daß die Natur des Oxyds es bedingt, ob es als Oxyd oder als Nickel wirksamer ist. Chemisch reine Oxyde härten im allgemeinen, aber nicht immer besser als das aus ihnen gewonnene Metall, bei technischen Oxyden, die für die Technik in erster Linie in Frage kommen, ist es umgekehrt. Die Frage soll noch weiter studiert werden.

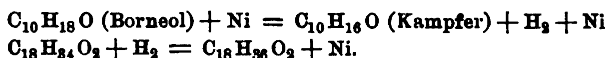
Auch die Erdmannsche Feststellung, daß der nach der vollständigen oder nahezu vollständigen Härtung ausgeflockte Katalysator zur

---

[1]) Loc. cit. — [2]) Journ. pr. Ch. **92**, 390 (1915).

Wasserstoffübertragung unbrauchbar ist, erwies sich bei der Kontrolle durch Meigen dermaßen unrichtig, daß sogar der ausgeflockte, auch nach Erdmanns Zugeständnis nickelhaltige Katalysator, noch besser reduzierte als das ursprünglich benutzte Oxyd.

E. C. Kayser (V. St. Am. Pat. 1134746 vom 6. April 1915) hat ungesättigte Fettsäuren oder Glyceride durch Erhitzen mit Borneol bei Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Nickelpulver, hydriert. Hierbei entwickelt das Borneol Wasserstoff. Der aus dem Borneol bei der Reaktion entstehende Kampfer wird von dem entstehenden Stearin durch Einblasen eines Dampfstromes getrennt:



$$C_{10}H_{18}O \text{ (Borneol)} + Ni = C_{10}H_{16}O \text{ (Kampfer)} + H_2 + Ni$$
$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2 = C_{18}H_{36}O_2 + Ni.$$

Den Bremen-Besigheimer Ölfabriken ist unter D. R.-P. Nr. 286789 vom 18. Dezember 1910 ein Verfahren zur Herstellung einer zum Härten von Fetten besonders geeigneten Kontaktmasse geschützt, welches darauf beruht, daß das Kontaktmetall in pyrophorischer Form auf einem anorganischen, pulverförmigen Träger niedergeschlagen und die Masse sofort mit Öl zu einer feinen Emulsion angerieben wird, in der die Katalysatorteilchen sehr fein verteilt sind [1]).

Eine umfangreiche Monographie über die Härtung der Fette hat der auf diesem Gebiete über eigene größere Erfahrungen verfügende Carleton Ellis unter dem Titel: The Hydrogenisation of Oils, New York 1914, Verl. der D. van Nostrand Co., herausgegeben. Das Buch wird von W. Fahrion empfohlen.

W. Fahrion hat selbst eine Monographie über die Härtung der Fette [2]), aber in gedrängter Form und von kleinem Umfang herausgegeben, welche einen brauchbaren kleinen Führer auf diesem für die gesamte Fettechnik so wichtig gewordenen Gebiete darstellt. E. Erdmann [3]) hebt in einer sehr eingehenden Besprechung des Buches die Mängel der ersten beiden wissenschaftlichen und technischen Teile hervor, wobei er gleichzeitig eine interessante, allerdings seinen eigenen Standpunkt stark hervorhebende Geschichte der Fetthärtung gibt. Der 3. und 4. Teil des Buches, welche die Eigenschaften der gehärteten Fette und deren technische Bedeutung behandeln, werden von Erdmann gelobt.

Als einen neuen Katalysator zur Fetthärtung, welcher sich in der Speisefettfabrik von C. und G. Müller (Neukölln) bereits gut bewährt hat, beschreibt H. Schönfeld das Nickelborat [4]). Es soll die Metall- und Oxydkatalysatoren an katalytischer Wirksamkeit erheblich übertreffen, muß aber vor der Anwendung von 5 Mol. Kristallwasser durch

---

[1]) Seifensiederztg. **42**, 807 (1915). — [2]) Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1915. — [3]) Seifensiederztg. **42**, 847 (1915). — [4]) Ibid. **41**, 945 (1914).

Erhitzen auf 300° im Wasserstoffstrom befreit werden. Das sechste Molekül soll schwer zu entfernen sein. Die Härtung geht bei 1 Proz. des Katalysators bei 160—180° in $2^1/_2$—3 Stunden vor sich.

Ein Vorzug des Katalysators ist seine Indifferenz gegen Katalysatorgifte, wie Schwefel. Die Härtung geht ohne Druck vor sich.

Der Umstand, daß der Katalysator bei der Erhitzung auf 300° im Wasserstoffstrom nach der Beschreibung von Schönfeld grau wird, ließ Ref., welcher Gelegenheit hatte, das Verfahren zu besichtigen, vermuten, daß der Katalysator bei dieser Operation metallisches Nickel bildet, welches schließlich die eigentliche katalytische Wirkung ausüben kann. Der Beweis hierfür wurde von W. Normann gebracht[1]). Dieser zeigte, daß Nickelborat beim Erhitzen auf 300° im Wasserstrome durch die vom entweichenden Wasser ausgeübte Hydrolyse in freie Borsäure und Nickelhydroxydul zersetzt wird, welches letztere durch Wasserstoff bei 300° zu Nickel reduziert wird. Das metallische Nickel wurde in dem Katalysator durch die Karbonylreaktion nachgewiesen.

Wie kaum anders zu erwarten, hat auch E. Erdmann[2]) die Wirkung des neuen Boratkatalysators nicht dem Borat selbst zusprechen können. Er weist darauf hin, daß der zur Härtung verwendete Boratkatalysator nach der Wiedergewinnung, entsprechend Schönfelds eigenen Feststellungen, stets weniger Borsäure enthält als dem Metaborat entspricht und nimmt natürlich bei der Boratkatalyse ebenfalls die Bildung von Suboxyd an, das er mittels Phosphormolybdänsäure nachweisen zu können glaubt. Normann[3]) zeigt aber, daß diese Reaktion nicht ein Beweis für die Gegenwart von Suboxyd ist, da sie auch bei feinverteiltem Nickel eintritt.

Einen interessanten Vorschlag, nämlich die Benutzung der Varrentrappschen Reaktion zur Überführung ungesättigter flüssiger Säuren in höher schmelzende feste Säuren durch Kalischmelze oder Erhitzen mit 50proz. wässerigem Ätznatron macht W. Schrauth[4]). Je größer die Zahl der ungesättigten Bindungen im Molekül des Ausgangsproduktes, um so niedriger molekular und schmelzend sind die Abbauprodukte. Während z. B. Ölsäure bei der Schmelze palmitinsaures neben essigsaurem Kali und Wasserstoff gibt, gibt Linolsäure Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ und Essigsäure. Da freie Fettsäuren sich technisch schwer durch katalytische Reduktion härten lassen, verdient der Vorschlag Beachtung. Seine technische Durchführbarkeit bedarf indessen noch der näheren Prüfung und wird auf Schwierigkeiten stoßen.

Nach einem Norwegischen Patent 25009 vom 26. Februar 1913 von F. H. A. Wiegolaski[5]) wird zum Hydrieren, Oxydieren oder

[1]) Seifensiederztg. **42**, 46 (1915). — [2]) Erdmann u. Rack, ibid., S. 3. — [3]) Loc. cit. — [4]) Seifenfabrikant **35**, 877 (1915). — [5]) Seifensiederztg. **42**, 73 (1915).

Hydrolysieren von Fetten und Ölen in flüssigem, dampfförmigem, emulgiertem oder zerstäubtem Zustande bei Gegenwart oder Abwesenheit aktivierender Stoffe und bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck die Reaktion (Hydrierung, Oxydation oder Hydrolyse) durch elektrisch geladene Filter unterstützt, gegen welche das Reaktionsgut gesaugt oder gepreßt wird. Die als Kathode oder Anode oder gleichzeitig als Kathode und Anode angeordneten, mit einem elektrischen Pol verbundenen Filter bestehen aus porösen, leitenden Stoffen, wie Graphit, Kohle, Metalldrahtstoff, porösen Metallplatten usw.

Eine gut durchdachte Apparatur zum katalytischen Hydrieren von freien Fettsäuren im Laboratorium unter Destillation der hydrierten Säuren im Wasserstoffstrom beschreibt H. Dubovitz [1]). Als Katalysator dient auf Bimsstein verteiltes, durch Glühen von Nitrat erhaltenes Nickeloxyd.

H. Thoms und Fr. Müller [2]) haben die Frage der Ausnutzung bzw. Verdaulichkeit nach dem Nickelverfahren Normann-Wilbuschewitsch gehärteter Trane, Erdnußöle, Sesam- und Kottonöle geprüft und festgestellt, daß keine Bedenken gegen den Genuß dieser Fette vorhanden sind. Sie empfehlen aber nur bis zu 37° Schmelzpunkt gehärtete oder durch Zusatz von Öl entsprechend weicher gemachte härtere Fette zu verabreichen, um einem talgartigen Geschmack und anderen Störungen im Magen vorzubeugen.

J. Hertkorn hatte früher angegeben, daß der Trockenprozeß des Leinöls durch Gegenwart freier Säuren beschleunigt, durch Gegenwart von Alkali oder Alkaliseifen fast völlig oder ganz aufgehoben wird. F. Fritz [3]) hat durch Versuche an künstlich mit freien Leinölsäuren bzw. alkalischen Seifen oder Kalkhydrat versetzten Leinölen festgestellt, daß die durch einwandfreies Versuchsmaterial nicht gestützten Annahmen Hertkorns hinfällig sind. Eine aus Marmorkalkhydrat und gekochtem Leinöl bereitete Farbe trocknete sogar bedeutend schneller als der reine Firnisanstrich. Sogar rohes Leinöl ließ sich bei 50° unter Rühren mit Kalkhydrat in festes Linoxyn überführen, das 38,7 petrolätherunlösliche Oxysäuren enthielt.

Derselbe Autor hat beobachtet, daß der Ertrag an Linoxyn in einer großen Linoleumfabrik in der Zeit von Mai bis August bedeutend geringer war als von Januar bis April, so daß der geringere Feuchtigkeitsgehalt der Luft, wie auch die sonstigen zur Vortrocknung der Luft bewirkten Maßnahmen zeigen, auf das Trockenvermögen des Leinöls günstig wirkt.

---

[1]) Seifensiederztg. **42**, 304 (1915). — [2]) Arch. f. Hygiene durch Seifensiederztg. **42**, 890 (1915). — [3]) Chem. Rev. über die Fett- und Heizindustrie **22**, 60 (1915).

W. Fahrion[1]) zieht in einer interessanten Studie über die Türkischrotöle folgende Schlüsse:

1. Die wirksamen Bestandteile der Türkischrotöle sind wahrscheinlich nicht die sulfonierten Fettsäuren, sondern innere Ester der entsprechenden Oxysäuren, also im Falle des Rizinusöls die Polyrizinolsäuren.

2. und 3. Die organisch gebundene Schwefelsäure wird durch verdünnte Salzsäure in $^1/_4$ Stunde völlig, durch Verseifen mit alkoholischer Lauge nur teilweise abgespalten.

Die Frage des Ersatzes von Türkischrotöl durch sulfuriertes Olein, welche naturgemäß wegen der bisher durch den Krieg nötig gewesenen Schonung des Glycerinbedarfs akut geworden war, ist von mehreren Autoren erörtert worden. Herbig hält die mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten Oleine für geringwertiger als Türkischrotöl, weil ihnen der dem letzteren eigentümliche Schwefelsäureäther, $C_{18}H_{34}(OHSO_3)O_2$, fehlt; Welwart[2]) ist auch der Ansicht, daß Olein, auch selbst Rizinusölsäure nicht ein so gutes Rotöl ergibt wie Rizinusöl selbst. Herbig[3]) regt an, die durch Wasserstoffsuperoxyd nach E. Freudenberg und L. Klocmann[4]) bei Gegenwart von Osmiumsäure oxydierten Trane, welche der Rizinusölsäure ähnliche Säuren enthalten, zur Rotölherstellung zu benutzen, oder wegen der Schwierigkeit der Einführung neuer Fabrikationsmethoden doch zu Olein oder Olivenöl als Ausgangsprodukt zurückzukehren und die Übelstände bei der Verwendung der so hergestellten Rotöle in den Kauf zu nehmen.

W. Herbig[5]) untersuchte die Frage, ob die bisher nicht näher studierten nicht sulfurierten Neutralkörper des Türkischrotöls unzersetzte Glyceride sind, durch Ermittelung des Glyceringehaltes der Neutralfettanteile und fand in Anbetracht des sehr geringen Glyceringehaltes, daß hiernach nur ein geringer Anteil der letzteren aus Glyceriden bestehen kann. In Rücksicht hierauf und auf den Umstand, daß Isoseife mit 14,7 Proz. und Monopolseife mit 37 bzw. 41 Proz. Neutralfett in der Textiltechnik gleich bewertet werden, daß auch bei der eigentlichen Türkischrotölfärberei die Meinungen der Praktiker über den Wert des Neutralfettes im Türkischrotöl erheblich auseinandergehen, und weil die Neutralfette in Türkischrotölen in erheblicher Menge glycerinfrei sind, hält Verfasser es für angezeigt, dort, wo es irgendwie in Rücksicht auf das Endprodukt angezeigt ist, zum Sulfurieren nicht von Neutralfetten, sondern von freien Fettsäuren auszugehen und so der Glycerinknappheit zu steuern.

---

[1]) Seifenfabrikant **35**, 365 (1915). — [2]) Appreturztg. 1915, H. 1/2, S. 1. — [3]) Seifenfabrikant **35**, 277 (1915). — [4]) Ibid. **34**, 841 (1914). — [5]) Seifensiederztg. **42**, 164 u. 186 (1915).

Der Verf. beschreibt schließlich noch eine beachtenswerte Verbesserung der Bestimmung der freien Schwefelsäure in Türkischrotölen und ähnlichen Produkten. Nach der bisherigen Methode schüttelte man die freie Säure aus dem in Äther gelösten Öle mit kaltgesättigter Kochsalzlösung aus; diese Methode ist nur bei gewöhnlichen Türkischrotölen verwendbar, sie versagt wegen Schwierigkeit bei der Trennung der wässerigen und der ätherischen Schicht bei Isoseife, Monopolseife usw. Bei der Isoseife genügt eine Modifikation der Äther- und Kochsalzausschüttelung. Bei Türkischrotöl und Monopolseife erzielt man die beste Trennung, wenn der Äther durch Benzol oder Xylol ersetzt wird.

F. Erban-Wien beschäftigt sich ebenfalls [1]) mit der Frage des Türkischrotöls. Nach seinen Feststellungen können die aus Olein hergestellten Rotöle in bezug auf Konsistenz und Farbe weder bei niederer, noch hoher Sulfurierung mit echten Türkischrotölen in Konkurrenz treten.

Erban verglich die tinktoriellen Eigenschaften der auf die eine oder andere Art hergestellten Rotöle (R aus Rizinusöl, E aus Olein) in mit NaOH neutralisierten Lösungen.

Es zeigte sich, daß die R-Öle gegen Brunnenkalk-Bittersalzwasser usw. weit beständiger sind als die E-Öle und daß diese auch nicht so säurebeständig sind als die R-Öle, z. B. als Zusatz zu sauren Farbbädern oder in der sauren Walke.

Auch in dem eigentlich tinktoriellen Verhalten standen die E-Öle in den erzeugten Farbeneffekten den R-Ölen sehr nach.

Zu den bekannten Fettspaltern Twitchell-reactiv von Sudfeldt & Co. in Melle und Pfeilringspalter der Vereinigten Chemischen Werke Charlottenburg, welcher ein sulfuriertes hydriertes Rizinusöl darstellt, ist neuerdings der sogenannte Kontaktspalter von Sudfeldt, der sulfurierte Mineralöle als Hauptbestandteil enthält, hinzugekommen.

Interessante Vergleiche des Fettspaltungsvermögens der beiden letzteren Reagenzien hat G. König [2]) angestellt. Die Spaltkraft ist bei beiden Reaktionen nahezu gleich.

Die Farbe der bei der Spaltung der Fette erhaltenen Fettsäuren ist bei beiden Spaltern auch nicht erheblich verschieden. Dagegen stört der gegenüber dem Pfeilringspalter zehnmal so hohe Aschengehalt, 9—10 Proz. des Kontaktspalters, die Qualität des sogenannten Saponificatglycerins, das in diesem Falle 0,95—1 Proz. Asche, beim Pfeilringspalter nur 0,09 Proz. Asche enthält. Die zulässige Grenze für Saponificatglycerin ist 0,5 Proz. Asche.

[1]) Seifenfabrikant **35**, 205, 477, 519. — [2]) Seifensiederztg. **42**, 93 (1915).

Inzwischen hat die Firma Sudfeldt & Co. den Kontaktspalter in bezug auf Aschengehalt so weit verbessert, daß er der eben erwähnten Anforderung entsprechen soll.

W. Schrauth[1]) hat das Reduktionsvermögen medikamentöser Seifen, insbesondere bei Sauerstoff- und Quecksilberseifen geprüft und hierbei festgestellt, daß die reduzierende, also dem gewünschten Effekt des Medikamentes schädliche Wirkung der Seifensubstanz durch erhöhte Alkalität sowie durch Gegenwart starker, ungesättigter Säuren, wie Linolsäure, in der Seife erhöht, durch Abstumpfung der Alkalität und Vermeidung von linolsäurehaltigen Fetten beseitigt wird.

Es sind mithin geeignet Kokosöl (Jodzahl 8—9), Palmkernöl (Jodzahl 14), Rizinusöl (Jodzahl 85), weil diese keine Linolsäure enthalten, dagegen sind trocknende Öle, Trane, selbst Mandelöl, Erdnußöl und Olivenöl, ihres Linolsäuregehaltes wegen für jene Seifen nicht geeignet.

Eine Monographie über die Veredelung des Wollfettes, insbesondere die Herstellung und Eigenschaften des durch Destillation und Abpressen der Destillate erhaltenen Wollfettoleins und des Wollfettstearins publiziert J. Marcusson[2]).

Aus den Zusammenstellungen der Ergebnisse geht hervor, daß beim Destillieren des Wollfettes die linksdrehenden Cholesterinalkohole in rechtsdrehende Kohlenwasserstoffe verwandelt werden, welche das Material für die Seifenindustrie minderwertig machen.

Nach einem Verfahren von Severin Morgenstern (s. später) soll die Destillation unter Vermeidung dieser Spaltung geleitet werden, indem das Wollfett zunächst bis zu 15 Proz. durch Alkali gespalten und dann mit überhitztem Dampf im Vakuum destilliert wird.

Ein Verfahren zur Geruchverbesserung von Tranfettsäuren von C. Stiepel, D. R.-P. Nr. 28316 vom 22. Februar 1914, beruht darauf, daß den bei der Destillation der Fettsäuren gebildeten Dämpfen gasförmige schweflige Säure beigemischt wird. Letztere wirkt auf die Fettsäuren aus Fischölen und Walfischtran derartig chemisch ein (wie, ist nicht angegeben), daß die Destillate nicht nur frei von Trangeruch sind, sondern daß sie auch ebenso wie die aus ihnen hergestellten Seifen den Trangeruch nicht mehr annehmen.

Ein dem gleichen Zweck dienendes Verfahren, unter D. R.-P. Nr. 281375, Kl. 23b, W. H. Hofmann geschützt, beruht darauf, daß die Fettsäuren in Gegenwart von Harzen sulfuriert werden.

Ein Verfahren zur Verhinderung des Gerinnens von Holzöl beim Erhitzen, von H. Reisert, Köln a. Rh., D. R.-P. Nr. 274971,

---

[1]) Seifensiederztg. 42, 369 (1915). — [2]) Seifenfabrikant 35, 693 u. 714 (1915).

Kl. 22h vom 11. Mai 1914, beruht darauf, daß in das kalte Öl gasförmige Halogene (Chlor oder Brom) oder Halogen leicht abgebende Verbindungen eingeleitet werden.

Krumbhaar[1]) erörtert ebenfalls die Bedingungen, unter denen es gelingt, das Gelatinieren des Holzöles beim längeren Erhitzen (auf 200°) zu vermeiden. Das Erhitzen hat den Zweck, zu verhindern, daß das Holzöl matt und rissig, statt glatt und glänzend, eintrocknet. Das Holzöl gelatiniert nun bei kurzem Erhitzen auf 280°, bei halbstündigem Erhitzen auf 240°, oder bei langem Erhitzen großer Mengen auf 200°. Am vollständigsten wird das Gelatinieren durch Erhitzen mit $^1/_8$ Harz verhindert, wodurch gleichzeitig glänzendes Auftrocknen herbeigeführt wird. Das im D. R.-P. Nr. 245 643 vorgeschlagene Erhitzen mit Kumaronharz ist von ungenügender Wirkung, die kumaronhaltigen Lacke bleiben auch lange klebrig. Auch alle übrigen, vom Verf. aufgezählten Mittel zur Vermeidung des Gelatinierens und des matten Auftrocknens haben sich gegenüber der Erhitzung mit Harz nicht bewährt, weshalb die Technik nach wie vor bei diesem alten Mittel bleibt.

Ein eigenartiges Verfahren zur Herstellung von Leinölfirnisersatz aus Fischöl bzw. Tran ist H. Waentig (Zusätze zu Nr. 272465 unter D. R.-P. Nr. 276430 und Nr. 281452, Kl. 22h) patentiert.

Die unter Zusatz von Wasser, eines fettspaltenden Fermentes und wenig Mangansulfat bei etwa 23° teilweise gespaltenen Öle werden nach dem ersteren Zusatzpatent, nach eventueller Abpressung ausgefallener fester Säuren mit Heißdampf von 250—275° destilliert, bis der Rückstand ziemlich säurefrei ist. Will man Dicköl gewinnen, muß man bei höherer Dampfkesseltemperatur destillieren.

Nach dem zweiten Zusatzpatent werden die Öle nur auf hohe Temperaturen, z. B. 280°, erhitzt; nach Entfernung des Feuers einer Selbsterhitzung auf 350° überlassen, wobei 5—8 Proz. Fettsäuren, Akrolein usw. abdestillieren. Bei etwa 260—285° wird mit oder ohne Vakuum mit Wasserdampf von 375° destilliert. Man erhält ein sehr helles Destillat, das die abgespaltenen freien Fettsäuren enthält. Der Rückstand ist der Firnis.

v. Kreybig[2]) beschreibt ein neues Verfahren, D. R.-P. Nr. 274 973, zum Eindicken und Bleichen von Leinöl, darauf beruhend, daß in einem mit Dampfheizung und Luftgebläse versehenen Kessel, in dem als Katalysatoren auf einem porösen Material, z. B. Bimsstein, fixierte Oxyde der Metalle der Eisengruppe eingelegt sind, durch das entsprechend erhitzte Öl leicht eingeblasen wird. Das Verfahren ist sehr billig, da

[1]) Farbenztg. 1915, Nr. 33 durch Seifenfabrikant **35**, 582 (1915). — [2]) Farbenztg. **20**, 742 (1915).

der Katalysator im Kessel verbleibt und nach jeder Charge neues Öl unter Benutzung des gebrauchten Katalysators eingefüllt werden kann.

Eine beachtenswerte Beschreibung der neueren Methoden zum Bleichen und Raffinieren dunkler Fette mittels Fullererden oder chemischer Agenzien gibt C. H. Keutgen[1]).

O. Steiner[2]) weist darauf hin, daß die Weiterverarbeitung der bei der Fettspaltung gewonnenen Glycerinwässer durch Eindampfen auf fertiges Rohglycerin auch für kleinere und mittlere Anlagen lohnend ist. Er berechnet z. B. für eine jährliche Verarbeitung von 100 t Öl bereits einen Mehrgewinn von 2565 ℳ bei der Verarbeitung der Glycerinwässer gegenüber dem direkten Verkauf.

B. Benedix (Hamburg) wurde ein Verfahren zur Herstellung fettseifenartiger Produkte aus Mineralölen, Vaselinöl usw. geschützt, welches darauf beruht, daß diese Öle bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Salzen, z. B. Soda oder Pottasche und Wasser, mit Natrium- oder Wasserstoffsuperoxyd behandelt werden. Die Innigkeit der Mischung kann durch Alkoholzusatz erhöht werden. Der chemische Vorgang dieses Verfahrens, Österr. Pat. 68540 vom 1. Juni 1915, abhängig von 41028, schließt sich, was die Wahl der Oxydationsmittel betrifft, an ein älteres Verfahren von J. Lifschütz an, welcher wasserbindende Stoffe aus Vaseline durch Oxydation mit anorganischen Peroxyden erzeugt.

J. Davidsohn[3]) zeigt an einer Analyse von Colgate-Rasierseife, daß diese aus 100 Tln. Handelsstearin, 5,35 Tln. Glycerin, 41,7 Tln. 38 gräd. Kalilauge und 17,4 Tln. 38 gräd. Natronlauge hergestellt ist, und daß man auch ohne Glycerinzusatz eine gleich gut schäumende und sparsame Rasierseife aus obigen Reagenzien erhält.

Einen belehrenden Aufsatz über die zurzeit in Europa und in den Vereinigten Staaten übliche, aber hier und dort etwas verschieden gehandhabte Herstellung der sogenannten Schwimmseife, welche infolge Einrührens von Luft spezifisch leicht ist und auf Wasser schwimmt, gibt E. Schuck[4]).

J. Lifschütz[5]) (D. R.-P. Nr. 286244 vom 26. Nov. 1913) gewinnt eine härtere Wachsmasse aus Wollfett dadurch, daß er das Verseifungsprodukt des Wollfetts bei gewöhnlicher Temperatur mit Sprit auswäscht, wobei die weichen Cholesterinalkohole und die flüssigen bzw. leicht schmelzbaren Säuren in Lösung gehen, während die schwerer schmelzbaren (Schmelzp. 65—68°) wachsartigen Anteile zurückbleiben. Der Schmelzpunkt läßt sich durch Verwendung von stärkerem Spiritus erhöhen. Die erhaltenen Produkte sind dem Bienen- und Karnaubawachs sehr ähnlich.

---

[1]) Seifenfabrikant **35**, 893 und 909 (1915). — [2]) Ibid., S. 69 (1915). — [3]) Ibid., S. 321 (1915). — [4]) Seifensiederztg. **42**, 410 (1915). — [5]) Ibid., S. 767 (1915).

Derselbe Autor hat vorstehendes Verfahren noch dadurch verbessert, daß er gemäß D. R.-P. Nr. 286245 vom 28. Jan. 1914 das Wollfett erst soweit verseift, bis die unverseiften, in Alkohol oder Benzinalkohol unlöslichen, mit Säure behandelten und Wasser gewaschenen Bestandteile wachsartig sind und über 50° schmelzen. Diese Masse wird alsdann gemäß D. R.-P. Nr. 286244 weiter behandelt.

S. Morgenstern ist unter D. R.-P. Nr. 278741 vom 23. Februar 1909 ein Verfahren zur Gewinnung der aliphatischen und cyklischen Alkohole des Wollfetts in technisch reiner Form geschützt worden. Das Verfahren beruht darauf, daß bis zu einem Höchstgehalt von 15 Proz. von Neutralfett befreites Wollfett im Vakuum, eventuell unter Zuführung überhitzten Dampfes, destilliert wird.

B. Erdöl.

Technologie.

Die Bedürfnisse des Krieges haben infolge der fast gesamten Ausschaltung der Zufuhr von Mineralölprodukten aus Rußland und Amerika wiederum sehr günstig auf die Erschließung derjenigen heimischen Hilfsquellen gewirkt, welche die Ersatzprodukte für die fehlenden Auslandsstoffe zu liefern hatten.

Benzin.

Ist auch das Erdölbenzin zum größten Teil für Motoren durch Benzol aus Steinkohlenteer mit gutem Erfolg ersetzt worden, so ist doch der Gewinnung des Benzins durch Druckdestillation aus schweren Erdölprodukten, welche im Inland zur Verfügung standen, eine erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet worden.

Man unterscheidet auch hier gewöhnliche Druckdestillationsverfahren, zu denen z. B. das ältere Verfahren der Riebeckschen Montanwerke und das neuere, in Whiting bei Chicago von der Standard Oil Co. ausgeübte Burton-Verfahren gehören, und mit Katalysatoren arbeitende Verfahren. Eine interessante aber noch fortsetzungsbedürftige Studie über die apparativen und sonstigen Versuchsbedingungen bei der Naturgas- und Benzingewinnung aus schwereren Destillaten hat W. O. Snelling[1]) publiziert. Der Verf. weist auch darauf hin, daß der Zusatz einer winzigen Menge Graphit genügt, um Temperatur und Druck der Zersetzungsreaktion wesentlich herabzusetzen.

Den Burton-Prozeß hat kürzlich C. H. Claudy beschrieben. Das große Benzinbedürfnis der Vereinigten Staaten ergibt sich aus dem sehr

---

[1]) Chem.-Ztg. 39, 359 (1915).

gesteigerten Automobilverkehr. Bei der Burtondestillation wird bei 4—5 Atm. und 700—800° F destilliert. Das den Überdruck erzeugende Druckventil ist im Gegensatz zu den älteren Apparaten, z. B. demjenigen der Riebeckschen Montanwerke, hinter der Kühlschlange angebracht, so daß die Destillate in letzterer selbst noch den Druck erzeugen. Zeitweilig wird das Ventil geöffnet, um die Flüssigkeit abzulassen.

Ein der Gesellschaft für Verwertung von Kohlenwasserstoffverbindungen m. b. H. in Düsseldorf patentiertes Verfahren[1]) betrifft ebenfalls die Gewinnung von niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen aus höher siedenden. Es besteht darin, daß die letzteren in einem mit Rührwerk versehenen, mit Gas, elektrisch oder durch Dampf heizbaren Gefäß bei Einpressung eines indifferenten, den höheren Druck erzeugenden Gases erhitzt, daß die aufsteigenden Dämpfe in einem horizontalen höher gelegenen zylindrischen Gefäße besonders in genau regulierbarer Weise erhitzt werden und in einem vertikal stehenden Dephlegmator gelangen, aus dem die schweren unzersetzten Fraktionen wieder in die Destillierblase zurückfließen, während die leichteren zersetzten Kohlenwasserstoffe in den Kühler und von dort in das Sammelgefäß gehen, das ebenfalls mit dem Druckgas von der Pumpe ausgefüllt wird.

Dr. E. Graefe und Prof. Dr. v. Walther (Dresden) ist ebenfalls ein Druckdestillationsverfahren patentiert, das zur Gewinnung von Benzinkohlenwasserstoffen aus schweren Ölen dient.

Die am 11. Nov. 1915 ausgelegte Patentanmeldung G. 39685 vom 8. August 1913 von G. W. Gray betrifft die Umwandlung leichtsiedender Kohlenwasserstoffe in niedriger siedende durch Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, Eisenchlorid usw.

Je nach der Höhe der Einwirkungstemperatur, z. B. 163—175° oder 200—300°, erhält man benzinartige oder benzin- und leuchtölartige Kohlenwasserstoffe.

Schmieröle.

Bemerkenswert ist eine Studie S. Singers[2]) über die technischen und wirtschaftlichen Erfolge der kontinuierlichen Destillation paraffinhaltiger Mineralöle, wie sie bekanntlich in Galizien und Rumänien in beträchtlichen Mengen vorkommen und deshalb für Deutschland wichtig sind, im Hochvakuum.

Mittels dieser Destillationsweise ist es möglich, auch aus paraffinhaltigem Rohöl, was früher im allgemeinen nicht für möglich gehalten

[1]) Petroleum 10, 650 (1915). — [2]) Ibid., S. 605 (1915).

wurde, nicht nur gute Schmieröle, sondern auch in größerer Ausbeute als bisher schwere Maschinenöle, beste Destillatzylinderöle und hochgrädiges Paraffin zu erhalten. Der erhaltene Destillationsrückstand (Asphalt) ist von bester Qualität, welche mit Naturasphalt in Wettbewerb treten kann. Die Rentabilität wird durch die Ersparnis an Brennmaterial, Zeit, Reparaturkosten und an Raffinationsreagenzien usw. bedingt.

Eine wichtige Aufgabe, gebrauchte, durch die Erwärmung und den elektrischen Strom zersetzte Transformatorenöle (schwere Mineralöle) zu regenerieren, betrifft ein schon vor dem Krieg in Angriff genommenes Verfahren der Siemens-Schuckert-Werke, G. m. b. H. Berlin D. R.-P. Nr. 271 196. Das Verfahren beruht darauf, daß das gebrauchte Öl mit Aceton extrahiert wird. Dieses Extraktionsmittel, das schon früher F. Schwarz zur Reinigung von Automobilölen usw. versucht hat, besitzt die Eigenschaft, die zur Zersetzung neigenden Bestandteile der gebrauchten Transformatorenöle auszuziehen, ist aber natürlich jetzt sehr teuer.

Volkswirtschaftlich von größter Bedeutung ist die zum ersten Male aus Anlaß des Krieges systematisch und in großem Umfang in Angriff genommene Verwendung der schweren Steinkohlenteeröle, insbesondere des sog. Fettöls als Ersatz von Mineralschmierölen für Transmissionen, Dynamolager usw. Wenn auch mit der Verwendung dieser Öle, welche übrigens schon in verschiedenen Betriebsstätten, z. B. in den großen Teeraufarbeitungswerken, in Friedenszeiten zur Schmierung von Dynamos, Transmissionen usw. benutzt wurden, gewisse Schwierigkeiten, z. B. Abscheidungen von Anthracen, geringe Verharzungen usw. verknüpft sind und die Öle naturgemäß auch wegen ihrer niedrigen Entflammbarkeit und der eben erwähnten Mängel für diffizilere Zwecke, z. B. auch für Dampfzylinderschmierung nicht zu benutzen sind, so haben sie sich doch bei sachverständiger Benutzung als ein sehr brauchbares Aushilfsmittel erwiesen. Wichtig ist, daß die Lager bei Übergang zu dieser Schmierung von den früher in ihnen befindlichen Ölrückständen genügend gereinigt werden.

Für die physikalisch-theoretische Beurteilung dieser neuen Kategorie von Schmierölen ist ein Patent von P. Eitner (Karlsruhe) D. R.-P. bemerkenswert. Das Teeröl erhält bei diesem Verfahren durch Zusatz kleiner Mengen, z. B. 6 Proz. von Erdölrückstand (Goudron) oder Naturasphalt erst eine genügend kleine Oberflächenspannung. Diese ist bei dem ursprünglichen Öl zu groß und bewirkt, daß das auf eine Metall- oder Glasplatte gebrachte ursprüngliche Öl die Platte nicht gleichmäßig benetzt, Tropfen und zackige Ränder bildet, bzw. wie eine wässerige Flüssigkeit auseinanderläuft, während es, mit Erdölgoudron versetzt,

sich wie eine ölige Flüssigkeit gleichmäßig auf der Platte ausbreitet, so daß die Adhäsion der Flüssigkeit zur Plattenoberfläche die Kohäsion der Flüssigkeit überwindet.

Handelt es sich bei vorstehender Erfindung um einen bedingt gut brauchbaren Ersatz der Mineralschmieröle aus heimischen, uns in großen Mengen zur Verfügung stehenden Ölen, so hat auch die Verwendung von Graphit zur Streckung des Ölverbrauchs im Berichtsjahr große Verbreitung gefunden. Und zwar ist es als ein schöner Erfolg der deutschen chemischen Wissenschaft zu bezeichnen, daß es einem ihrer Jünger, Dr. Kaplus, gelungen ist, aus einheimischem natürlichen Graphit durch geeignete chemische Behandlungen einen dem Acheson-Graphit (Oildag oder Aquadag) physikalisch und demnach auch technisch nahezu ebenbürtigen kolloidalen, in Öl und Wasser ultramikroskopisch fein verteilbaren Graphit herzustellen, so daß wir auch in diesem Punkt vom Ausland unabhängig sind. Der neue Graphit, sog. Kollag, wird nach einem sehr interessanten, dem Ref. von der Firma de Haën vorgeführten Verfahren, welches voraussichtlich binnen kurzem weiteren Kreisen bekanntgegeben werden kann, in der genannten Fabrik in großem Maßstab hergestellt und ist sowohl äußerlich als auch nach den sonstigen Eigenschaften, in Öl suspendiert von Oildag kaum zu unterscheiden.

Über die Wirkung des Graphits als Ölstreckungsmittel sind die Meinungen zwar an recht beachtenswerten Stellen noch sehr geteilt. Das heißt, es gibt zahlreiche Betriebe und Körperschaften, insbesondere die dem preußischen Handelsministerium unterstehenden Bergwerksbetriebe, die Dampfkesselrevisionsvereine, zahlreiche andere Groß- und Kleinbetriebe, welche bedeutende Schmierölersparnisse durch Zusatz von Graphit als Oildag, Kollag oder auch bei Dampfzylindern als Flockengraphit, in letzterem Fall unter Verwendung geeigneter Rührvorrichtungen für die Ölgraphitmischung, erzielt haben. Der Zusatz von Graphit wird daher von seiten des Handelsministeriums, der Dampfkesselrevisionsvereine usw. als Ölstreckungsmittel sehr empfohlen. Andererseits gibt es Betriebe, welche nicht nur keine Ölersparnisse mit Graphitzusätzen erzielt, sondern besonders noch erhebliche Störungen durch das Niederfallen des Graphits in den Schmierkanälen, Dampf- und Motorzylinderteilen usw. festgestellt haben, und manche Betriebsleiter haben in der Verwendung des Graphits als Ölzusatz auch, abgesehen von den erwähnten Störungen, nicht diejenige Verminderung der Reibung und des Ölverbrauchs gefunden, welche z. B. von Mabery, Benjamin und Saytzeff bei Versuchen an Ölprobiermaschinen festgestellt und auch von Ubbelohde angenommen wird.

An vielen Stellen, z. B. von den meisten großen Automobilfabriken, in Maschinenzentralen usw. werden Graphitzusätze deshalb nicht vorgenommen, weil hierdurch mindestens, abgesehen von den erwähnten Störungen, immer eine gewisse aus ästhetischen Gründen zu vermeidende Verschmutzung der sauber zu haltenden Maschinen, Automobile usw. stattfindet.

Die Widersprüche lassen sich vielleicht wie folgt erklären:

Daß ein Zusatz, selbst von fein verteiltem Graphit zum Öl dessen Reibungskoeffizienten bei Anwendung hochglanzpolierter Laufflächen im allgemeinen etwas erhöht, ist durch Versuche im Materialprüfungsamt festgestellt, obwohl dem in gewissem Sinne auch die an anderen Ölprobiermaschinen unter anderen Versuchsbedingungen ausgeführten Versuche der oben genannten Autoren entgegenstehen. Andererseits ist auch im Materialprüfungsamt festgestellt, daß bei künstlich angerauhtem Zapfen der Zusatz von Graphit zum Öl solange eine Verminderung der Reibungskoeffizienten am Zapfen und Lager herbeiführt, als diese noch nicht ihre ursprüngliche tadellose Oberflächenbeschaffenheit wieder erlangt haben. Ist dieser Punkt aber erreicht, so hat auch weiterer Graphitzusatz keine reibungsvermindernde, sondern nur eine reibungserhöhende Wirkung.

Berücksichtigt man diese grundsätzlichen Ergebnisse und den Umstand, daß der Graphit seine Einführung der Fähigkeit, Heißlaufen im Betriebe entgegenzuwirken, vor etwa 60 Jahren verdankt hat, daß solche Heißläufer auch in ganz geordneten Betrieben, infolge unvorhergesehener Störungen hier und da vorkommen und in Beschädigungen der Oberflächenbeschaffenheit der Lager, Wellen usw. ihre Ursache haben, und daß in vielen Fällen der Praxis, abgesehen von gröberen Störungen durch Heißlaufen, nicht immer mit einem Idealzustand der Oberflächenbeschaffenheit der Laufflächen zu rechnen ist, daß schließlich das schwankende subjektive Moment der Bedienung der Maschinen und der Schmierung durch den jeweiligen Maschinisten bei der Beschaffenheit der Lagerflächen erheblich mitspricht und insbesondere in Kriegszeiten nicht immer das geschulteste Bedienungspersonal zur Verfügung steht, so erscheint es begreiflich, daß der Graphitzusatz — sogar ohne zu großen Widerspruch zu den obigen Versuchen des Materialprüfungsamts — wohl bei sachverständiger und vorsichtiger Benutzung, Vermeidung von Überschuß, der Verstopfung der Schmierkanäle usw., geeignet sein kann, die Lager bzw. Laufflächen in gutem Zustande zu erhalten. Die Benutzung des Graphits erfordert mithin eine gute Vertrautheit mit dessen Eigenschaften und den für den besonderen Fall in Betracht kommenden Qualitäten und Schmiervorrichtungen. Es können hier leicht Fehler der Bedienung auf den Graphit irrtümlich

zurückgeführt werden. Werden aber Beschädigungen der Lagerflächen und Heißläufer vermieden, so ergibt sich hieraus auch leicht eine Ersparnis an Öl, mit welchem sonst bei Heißläufern oder schon im voraus zur Vermeidung von Heißläufern oft im reichlichen Überschuß geschmiert wird.

Auf Anregung des Vereins für Zuckerindustrie hat Ref. ein Merkblatt zum Sparen von Schmiermitteln herausgegeben, das für Fabrikbeamte, Ingenieure und Maschinisten bestimmt ist und in der Zeitschrift „Die Deutsche Zuckerindustrie, Berlin SW 11, Dessauerstr. 18", erschienen ist. Seit dem Erscheinen des Merkblattes haben sich die Bezugsverhältnisse für die darin empfohlenen Stoffe insoweit verändert, als fette Öle nur noch in Ausnahmefällen zu Schmierzwecken zugelassen und die Einfuhr von Mineralölen aus Österreich-Ungarn und Rumänien inzwischen wieder erhöht wurde.

Das Verfahren von L. Edeleanu, aus Petroleum die aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche spezifisch schwerer und kohlenstoffreicher sind und daher schlechter brennen, durch flüssige schweflige Säure herauszunehmen, ist neuerdings gemäß D. R.-P. Nr. 287 309 vom 28. März 1915 — mutatis mutandis — auch auf Schmierölverbesserung angewendet worden. Das Verfahren ist der Allgemeinen Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H. in Berlin geschützt und dient dazu, die harzigen und harzbildenden schweren Bestandteile aus den Schmierölen herauszunehmen.

Ein interessantes elektrolytisches Verfahren zur Abscheidung von Öl aus kondensierten Wässern, z. B. Heißdampfkondensat, „das sog. System Halvor Breda", wurde kürzlich von Dr. Bamberg (Charlottenburg) in einem Vortrag im Westfälischen Bezirksverein Deutscher Ingenieure zu Dortmund beschrieben [1]). — Das zu entölende Kondensat, das eine gewisse Leitfähigkeit besitzen und nötigenfalls durch Zusätze von hartem Wasser leitfähig gemacht werden muß, wird in einem isolierten, am besten hölzernen Wasserbehälter an schmiedeeisernen Elektrodenplatten vorbeigeführt. Der elektrische Strom zerstört die Ölemulsion und läßt das Öl sich zu schaumigen Flocken zusammenballen. Hierbei lösen sich gleichzeitig von den Elektroden voluminöse Eisenteilchen ab, welche durch ihre schwammige Beschaffenheit die Ölteilchen umschließen und mit diesen einen schwimmenden, gut abfiltrierbaren Schlamm geben.

Ein bemerkenswertes Verfahren zur Gewinnung von Zeresin (Ozokerit) aus Erdölrückständen ist Jan Mysaz in Busum-Holland unter D. R.-P. Nr. 284 045 patentiert worden [2]). Das Verfahren beruht darauf,

---

[1]) Petroleum 10, 650 (1915). — [2]) Techn. Mitteilungen 1915, Nr. 30.

daß die Rückstände bei 50 bis 80° mit Toluol behandelt und dann auf Zimmerwärme abgekühlt werden. Dabei scheiden sich die hochschmelzenden Zeresine ab.

Theoretische Arbeiten.

Eine wichtige Experimentalstudie über die chemische Natur der festen Bestandteile des Erdöls veröffentlicht J. Marcusson[1]).

Von den festen Kohlenwasserstoffen, Paraffinen und Zeresinen, sind erstere kristallisiert, letztere amorph, sie weisen bei gleicher Höhe des Schmelzpunktes und Erstarrungspunktes doch im Brechungskoeffizienten, Molekulargewicht und in ihrem chemischen Verhalten erhebliche Verschiedenheiten auf, welche darauf schließen lassen, daß das Paraffin im wesentlichen die normalen, das Zeresin die Isoparaffine enthält. Daneben finden sich allerdings in letzteren auch kristallinische normale Grenzkohlenwasserstoffe.

Bekanntlich ist Zeresin nicht nur in natürlichem Erdwachs (Galizien), sondern auch von Kast und Seidner und dem Ref. in Erdölen wiederholt gefunden worden. Marcusson erklärt das Vorkommen solcher Isoparaffine in Erdöl und Erdwachs aus der Teilnahme von Wachsen (neben Fetten) an der Erdölbildung. Während nämlich die normalen Fettsäuren bei der Bituminierung in Grenzkohlenwasserstoffe mit unverzweigter Kette übergehen, können die Wachssäuren nur Isoparaffine bilden.

Die sauerstoffhaltigen Asphalte, welche in Erdölen vorkommen, und bekanntlich in benzinunlösliche Asphaltene und benzinlösliche kohlenstoff-, sauerstoff- und schwefelärmere Harze zerfallen, stellen vermutlich polycyklische Verbindungen dar, die wechselnde Mengen O und S in Brückenbindung enthalten und teilweise im Molekül Doppelbindung aufweisen, während sie im übrigen aus hydrierten Ringen bestehen. Die benzinlöslichen Erdölharze hält der Verf. für den einfachen Oxyden bzw. Monoxyden nahestehende, die Asphaltene für höhere Oxydationsprodukte.

Eine allerdings fast nur negative Ergebnisse zeitigende, aber vielleicht bei weiteren Forschungen zu verwertende Studie über die Fluoreszenz der Petroleumdestillate publizierten B. J. Brooks und R. F. Bacon[2]).

In einer bemerkenswerten Studie über die Genesis des Erdöles, welche an die Untersuchung des Raibler-Fischschiefers und des aus diesem destillierten Öles anknüpft, hält E. Donath[3]) die H. Kauf-

---

[1]) Chem.-Ztg. **39**, 581 u. 613 (1915). — [2]) Journ. of Ind. and Eng. Chem., Aug. 1914, durch Petroleum **10**, 334 (1915). — [3]) Petroleum **11**, 219 (1915).

mannsche Anschauung [1]) über die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Konstitution organischer Körper auch in bezug auf Erdöl anwendbar. Hiernach soll die Fluoreszenz eine besondere Eigenschaft linear oder angular anellierter mehrringiger aromatischer Kohlenwasserstoffverbindungen sein.

Eine Arbeit von L. Paul [2]) behandelt die Einwirkung von Schwefel auf Vaseline, insbesondere bei 250—300°, wobei ein wohlcharakterisierter tiefschwarzer Körper entsteht, der in reinem Zustande ein lockeres, tiefschwarzes, feines Pulver darstellt.

Ref. hatte in Gemeinschaft mit Marcusson festgestellt, daß sich die Erdalkali- und Schwermetallsalze von Naphtensäuren aus Schmierölraffinationslaugen in Mineralschmierölen in beliebig großen Mengen zu viskosen Ölen auflösen, welche je nach Höhe des Seifenzusatzes mehr oder weniger zähflüssig und ihre flüssige Beschaffenheit beibehalten. Nach Untersuchungen des Ref. [3]) wird die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Mineralöle durch solche Zusätze bedeutend, nämlich von 10^{-13} bis 10^{-9} erhöht, während die bloße Gegenwart der den Seifen äquivalenten Menge Naphthensäuren die Leitfähigkeit nur minimal erhöht. Die Gegenwart von Phenolen erhöht die Leitfähigkeit der Anthracenöle von 10^{-9} auf 10^{-6}.

Die Leitfähigkeit von Schmierölen kann unter Umständen bei elektrisch betriebenen Kraftanlagen, bei elektrisch betätigten Stellwerken usw. von Intesse sein. So werden nach Dierbach [4]) die Gleitrollen von Schleifkontakten an den Stromzuführungsdrähten von elektrischen Straßenbahnwagen mit elektrisch leitenden graphithaltigen Pasten geschmiert.

Nach Rost haben sich aus gewissen Mineralölen Substanzen von ausgesprochen bindegewebsanregender Kraft isolieren lassen, die ungesättigte partiell hydrierte Kohlenwasserstoffe von der Art der Terpene und Polyterpene darstellen. Ein auf diese Beobachtungen aufgebautes Wundbehandlungsmittel Granugenol (Knoll) ist ein Mineralöl, aus dem gerade nur die schädlichen Bestandteile durch Reinigung entfernt wurden, während genügende Mengen der biologisch wirksamen Teile erhalten blieben.

Diese besitzen aber in isoliertem Zustande oder in indifferenter Lösung nicht die gleiche günstige biologische Wirkung wie in Gegenwart eines Teiles ihrer ursprünglichen Begleitstoffe [5]).

---

[1]) Die „Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution", Sammlung chem.-techn. Vortr. **6**, 4. — [2]) Seifensiederztg. **42**, 868 und 886 (1915). — [3]) Ber. D. Chem. Ges. **47**, 14 (1915). — [4]) Dingl. Polyt. Journ. **95**, 239, Heft 21 u. 22 (1914). — [5]) Deutsche Z. f. Chir. **133**, 344 (1915) durch Z. f. ang. Ch. **29**, I. 89 (1916).

Ähnliche Wirkungen wie Granugenol hat nach Benegram[1]) eine Lösung von Kautschukhaut in Paraffin und Vaseline, die wachsartig ist und in erhitztem Zustande auf die Wunden gebracht wird.

Amé Pictet und Maurice Bouvier haben ihre interessanten Versuche[2]) über die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Vakuumteers neuerdings[3]) fortgesetzt. Der durch Vakuumdestillation aus Steinkohle von Montrambert gewonnene Teer enthält 95 Proz. Kohlenwasserstoffe, welche etwa zur Hälfte gesättigt sind und cyklische Naphthenkohlenwasserstoffe enthalten, wie sie im Petroleum vorkommen.

Die Trennung beider Arten von Kohlenwasserstoffen wurde neuerdings nach dem Verfahren von Edeleanu mittels flüssiger schwefliger Säure vorgenommen, wodurch es gelang, beide Gruppen in unverändertem Zustande zu erhalten.

Die nochmals mit rauchender Schwefelsäure und Natrium behandelten gesättigten Kohlenwasserstoffe ergaben bei der fraktionierten Destillation eine homologe Reihe von Cyklanen, C_9H_{18} — $C_{13}H_{26}$, wie solche sich auch in natürlichem Petroleum finden.

Die höheren Fraktionen ergaben bei der Vakuumdestillation (15 mm) einen bei 62—63° schmelzenden kristallisierten Kohlenwasserstoff, $C_{30}H_{60}$, der in der Kohle präexistiert und aus ihr durch Benzol extrahiert werden konnte. Auch aus galizischem Erdöl konnte derselbe Körper gewonnen werden. Der Körper erwies sich als identisch mit dem von Brodie vor 66 Jahren[4]) aus Bienenwachs durch trockene Destillation erhaltenen Melen.

Technologische Eigenschaften.

Der qualitative Nachweis von Benzolkohlenwasserstoffen in Petroleumbenzin erfolgte bisher meistens nach dem vom Ref. vor längerer Zeit vorgeschlagenen Verfahren. Mit Benzin gefällter gut ausgewaschener Erdölasphalt läßt, mit Benzin gut geschüttelt, dieses farblos, während er wegen seiner leichten Löslichkeit in Benzolkohlenwasserstoffen Benzin, welches diese enthält, mehr oder weniger dunkelbraun färbt.

K. Dieterich[5]) hat nun gefunden, daß Drachenblutharz sich ähnlich wie Asphalt zu Benzin und Benzol verhält. In ersterem löst es sich nicht, in letzterem mit blutroter Farbe. Zur Vereinfachung der Probe hat er ein mit dem Harz getränktes Reagenspapier, sog. Drakorubinpapier hergestellt, das in den zu prüfenden Betriebsstoff eingetaucht wird und diesen rot, bzw. rosa färbt, wenn viel oder wenig Benzol zugegen ist.

[1]) Berl. klin. Wochenschr. **52**, 941 (1915) durch Z. f. angew. Ch. **29**, I, 89 (1916). — [2]) Berl. Chem. Ges. **46**, 3342 (1913). — [3]) Ibid. **48**, 926 (1915). — [4]) Ann. Ch. **71**, 156 (1849). — [5]) Die Analyse und Wertbestimmung der Motorenbenzine usw. Mitteleurop. Motorwagen-Verein Nr. 18 (1915).

Die Probe hat sich gut bewährt und scheint wegen ihrer Einfachheit die ältere Probe ersetzen zu können, da der zu dieser benötigte Asphalt immer erst ausgewaschen werden muß. Natürlich ließe sich auch im Sinne der Idee von Dieterich ein Asphaltreagenspapier herstellen, indessen scheint ein Bedarf hierfür nunmehr kaum noch vorzuliegen.

Für die Bestimmung der Siedetemperaturen von Benzin, Petroleum usw. ist von Wichtigkeit eine Arbeit von H. Schlüter[1]) über Berechnung der Fadenkorrekturen für geeichte Thermometer.

L. Ubbelohde[2]) beschreibt ein neues, recht praktisch erscheinendes Petroleumkolorimeter von Hellige (Verfertiger E. Hellige u. Co., Freiburg i. Br.), das nach Angaben von W. Autenrieth und Königsberger sich für kolorimetrische Prüfungen gut geeignet hat. Eine Petroleumschicht von konstanter Länge wird in ihrer Farbe verglichen mit einer Vergleichsfarbflüssigkeit (z. B. 0,06 g $K_2Cr_2O_7$ in 1 Liter Wasser), welche sich in einem keilförmigen, an einem Zahnstangengetriebe verschiebbaren Glasgefäß befindet, so daß eine gut differenzierte, an einem Zeiger genau abzulesende Vergleichung der Farbstärke des Petroleums und der Bichromatlösung stattfindet. Es fallen hier die durch die Veränderungen der Schichthöhe des Petroleums beim Stammerschen Kolorimeter entstehenden störenden Farbenänderungen des Petroleums sowie die unzuverlässigen Standardfarbgläser der übrigen Kolorimeter fort.

Der Apparat ist einfach, billig und handlich. Ubbelohde hat empirisch eine Kurve ermittelt, aus welcher sich die mit dem Helligschen Apparat erhaltenen Zahlen in die nach Wilson oder Stammer erhaltenen ohne weiteres umrechnen lassen.

Eine schätzenswerte Abhandlung über die an Transformatorenöle zu stellenden Anforderungen und die Prüfung ihrer Eigenschaften hat E. Schwab[3]) veröffentlicht. Besonders bemerkenswert sind die vom Verf. festgestellten wichtigen Beziehungen zwischen der Durchschlagsfestigkeit und dem Wassergehalt, da selbst Spuren Wasser, z. B. 0,02 Proz., erstere Eigenschaft sehr ungünstig beeinflussen. Die Durchlagsfestigkeit der Öle soll wenigstens 40000 Volt bei 4 mm Elektrodenabstand haben.

C. Braunkohlenteer, Holzteer und Bitumen.

Eine Monographie über Braunkohlenschwelerei, in welcher der jetzige Stand der Verarbeitung des bei der Schwelerei erhaltenen Teers und die Gewinnung von Montanwachs näher geschildert wird, ist

[1]) Chem.-Ztg. **39**, 177, 187, 202 (1915). — [2]) Petroleum **10**, 725 (1915). — [3]) Seifensiederztg. **42**, 100, 122 (1915).

von E. Graefe in der von F. Ullmann herausgegebenen Enzyklopädie der Technischen Chemie publiziert worden [1]).

Erwähnenswert ist die Beschreibung der in den Riebeckschen Montanwerken ausgeführten, im vorjährigen Bericht vom Ref. erwähnten Spritwäsche der Paraffinöle nach dem Kubierschky-System in kontinuierlich arbeitenden Kolonnen. Nach dem von Graefe selbst ausgearbeiteten Verfahren werden in einer Kolonne die Paraffinöle im Gegenstrom mit Spiritus gewaschen, die oben schwimmende Spritlösung der Kreosote, Zersetzungsprodukte der Harzbestandteile usw. wird in einer zweiten Kolonne D von dem unter der Spritlösung befindlichen Teer, in einer dritten Kolonne C durch Wasserdampf vom Spiritus befreit. Die Spiritusdämpfe gelangen im Kreislauf nach der Kondensation zur ersten Kolonne zurück. Aus C wird der gereinigte Teer, mit Wasser gemischt, aus D ein Gemisch von Wasser und Kresotölen abgezogen, welche durch Florentiner Flaschen geschieden werden. Die so gereinigten Teeröle brauchen nur minimale Mengen Chemikalien zur endgültigen Reinigung.

Bemerkenswert ist auch die Beschreibung der Extraktion von Montanwachs aus den auf 20—25 Proz. Wassergehalt heruntergetrockneten Braunkohlen mittels des Heymannschen Vier-Kammernapparates, auf dem bei wachsreicher Kohle in 24 Stunden etwa 8000 kg getrockneter Kohle, entsprechend 8000—1000 kg Montanwachs, gewonnen werden.

Ein bemerkenswertes Verfahren, D. R.-P. Nr. 286 650, von H. Nördlinger (Flörsheim) vom 17. Juni 1914 betrifft die Herstellung spirituslöslicher asphaltartiger Körper für schwarze Lacke aus Holzteer [2]). Das Verfahren beruht darauf, daß Holzteere durch Behandlung mit 50 Proz. konz. HSO_4 in wasserlösliche Sulfosäuren und alkohollösliche asphaltartige Stoffe verwandelt werden. Durch Auswaschen der letzteren mit Wasser werden die Sulfosäuren, durch Behandeln mit Dampf unangegriffene Öle entfernt. Die aus dem so hergestellten Asphalt gewonnenen Lacke geben Überzüge, die gegen Alkalien und Säuren widerstandsfähig sind.

---

[1]) Berlin-Wien 1915, Urban u. Schwarzenberg. — [2]) Seifenfabrikant 35, 938 (1915).

Teer- und Farbenchemie.

Von

P. Friedlaender.

Biographisches. Durch den Tod O. N. Witts[1]) (geb. im März 1853, gest. März 1915) verlor die Farbenchemie einen der immer seltener werdenden Vertreter, die ihre wichtigste Entwickelung seit dem Anfang der 70er Jahre als industrieller wie als wissenschaftlicher Chemiker mitarbeitend begleitet haben. Seine zahlreichen Publikationen umfassen einen Zeitraum von über 40 Jahren und behandeln die verschiedensten Gebiete; am bekanntesten sind seine Arbeiten über Azofarbstoffe (Chrysoidin 1876, Diphenylaminorange), Indophenole (1881), Azinfarbstoffe (Eurhodine, Safranine, Induline usw). Daneben laufen Untersuchungen über sehr verschiedenartige Zwischen- und Ausgangsprodukte der Farbenindustrie, isomere Naphtalinderivate, alle gleich ausgezeichnet durch experimentelle wie stilistische Abrundung. Seine große Arbeitskraft ermöglichte ihm neben seiner erfolgreichen Lehrtätigkeit die Bewältigung großer literarischer Aufgaben (Redaktion der Zeitschrift des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, des Prometheus u. a. m.) die Abfassung zahlreicher Patentgutachten, die repräsentative Vertretung der deutschen Chemie auf Kongressen usw. Seine Theorie der chromophoren und auxochromen Gruppen bei Farbstoffen, wie seine Ansichten über das Zustandekommen von Färbungen auf Textilfasern haben lange in allen Lehrbüchern als die einleuchtendste theoretische Zusammenfassung des Tatsachenmaterials dominiert.

Mitte November starb in London Raph. Meldola (geb. 19. Juli 1849), einer der in England wenig zahlreichen Chemiker, denen es dort gelang, die erforderlichen Beziehungen zwischen Farbenindustrie und Wissenschaft aufrecht zu halten. Am bekanntesten ist seine Darstellung eines auch jetzt noch gangbaren nach ihm genannten Oxazinfarbstoffs (Meldolablau) aus β-Naphtol und Nitrosodimethylanilin.

---

[1]) Nekrolog von E. Noelting, Chem.-Ztg. 1915, S. 441.

Literatur. Daß die literarisch-wissenschaftlichen Leistungen im zweiten Kriegsjahr stark zurückgegangen, ist bei der fast völligen Absorbierung der jüngeren chemischen Kräfte durch die Armee, der älteren durch die chemische Kriegsindustrie selbstverständlich. Von zusammenfassenden Werken ist nur ein neuer Band XI der Fortschritte der Teerfarbenfabrikation[1]) von P. Friedlaender zu erwähnen, der die Patente dieses Gebietes von 1912—1914 umfaßt.

Die Patentliteratur ist die einzige, die auch im abgelaufenen Jahre noch nichts an Umfang eingebüßt hat, weil die 1915 erschienenen Patente fast ausnahmslos vor Kriegsbeginn datieren. Sie zeigen die deutsche Industrie, wie zu erwarten, auf ihrer gewohnten Höhe und lassen auch für die Zukunft auf die Monopolstellung hoffen, die von unseren Gegnern bei dem Ausbleiben des deutschen Farbenexports gegenwärtig so schwer empfunden wird. An Vorschlägen, wie aus dieser die feindliche Textilindustrie aufs schwerste schädigenden Notlage herauszukommen ist, fehlt es nicht und es ist für uns von großem Interesse und großer Wichtigkeit, die Diskussionen und Ratschläge zu verfolgen, die mit dankenswerter Ausführlichkeit von verschiedenen deutschen Fachorganen, namentlich von der Zeitschrift des Vereins zur Wahrung der Interessen der deutschen chemischen Industrie, „Die Chemische Industrie“, in Übersetzungen wiedergegeben werden.

Teer und Zwischenprodukte.

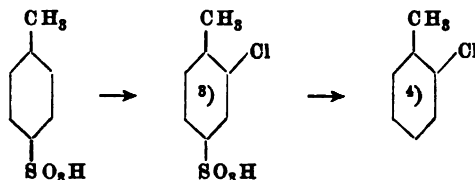
Bemerkenswerte Methoden zur Aufarbeitung des Steinkohlenteers und zur technischen Isolierung weiterer Kohlenwasserstoffe, Phenole, Basen usw., die in großer Zahl und Quantität in ihm noch nachgewiesen werden konnten, liegen nicht vor. Die Zahl der Ausgangsprodukte dieser Provenienz, mit der die Farbenindustrie rechnen kann, scheint zunächst nicht mehr vermehrungsfähig. Aber auch bei der Umwandlung dieser Verbindungen in Substitutionsderivate usw. sind prinzipiell neue Reaktionen nicht aufgefunden worden und die hierher gehörigen Arbeiten sind daher häufig nur auf apparative Verbesserungen bekannter Verfahren, auf Modifikationen zur Erhöhung der Ausbeute, Isolierung von Nebenprodukten und ähnliches gerichtet. Die neu beschriebenen Verbindungen beanspruchen meist keine allgemeinere, sondern nur eine Verwendung für ganz spezielle Farbstoffe oder Farbstoffgruppen.

Ein Reinigungsverfahren für Rohnaphtalin durch Einblasen von Luft bei etwa 200° beschrieb die Gesellschaft für Teerverwertung

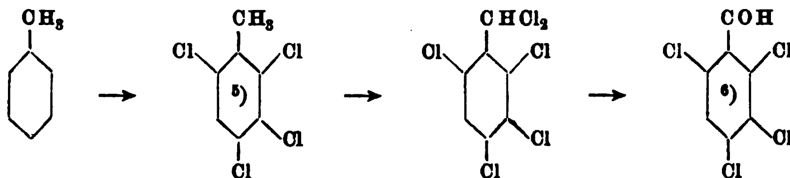
[1]) Berlin, Jul. Springer, 1915.

Duisburg-Meiderich[1]), die auch ein Verfahren zum Herausfraktionieren von Acenaphten[2]) aus Teerölen angab.

Chlorderivate des Toluols, sowohl im Kern wie in der Seitenkette substituierte, werden bisher fast ausschließlich als Ausgangsprodukte für Benzaldehyd und dessen Substitutionsprodukte hergestellt, unter denen sich namentlich die ortho-Derivate (Cl, SO_3H) wegen der reinen Nuance und Alkalibeständigkeit der aus ihnen erhältlichen Triphenylmethanfarbstoffe im letzten Dezennium einer besonderen Beliebtheit erfreuten. Ein schon wiederholt für derartige Zwecke benutztes Ausgangsmaterial ist das billige Abfallprodukt der Saccharinfabrikation, das p-Toluolsulfochlorid bzw. die p-Toluolsulfosäure; letztere läßt sich in wässeriger Lösung glatt zu o-Chlortoluol-p-sulfosäure chlorieren, aus der die Sulfogruppe durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure abgespalten werden kann.



Neu dargestellt wurde von L. Cassella & Co. Tetrachlorbenzaldehyd (für Triphenylmethanfarbstoffe), für dessen Gewinnung eine glatt verlaufende Chlorierung in folgenden Phasen ausgearbeitet werden konnte:



Über die Umwandlung von Nitro- in Chlorderivate (Nitrochlorbenzol in Dichlorbenzol usw.) durch Erhitzen mit dem jetzt wesentlich leichter zugänglichen Thionylchlorid ($SOCl_2$) machten Kinzlberger & Co.[7]) Angaben.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 289945 vom 15. Mai 1915. — [2]) D. R.-P. Nr. 277110 vom 8. Nov. 1913. — [3]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. Nr. 286712 vom 29. Juni 1913 (287932 vom 16. Januar 1914). — [4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, Pat. anm. B. 77883 vom 4. Juli 1914. — [5]) D. R.-P. Nr. 282567 vom 31. März 1914. — [6]) D. R.-P. Nr. 290204 vom 31. März 1914. — [7]) D. R.-P. Nr. 280739 vom 3. August 1913.

Eine Arbeit von F. Ducelliez, L. Gay und A. Raynaud[1]) behandelt die Wirksamkeit von feingepulvertem Mangan als Zusatz bei Kernbromierungen, das aber vor den bekannten Katalysatoren keine besonderen Vorteile zu bieten scheint. Bei der Bromierung von Benzalanilinen nehmen H. Franzen und A. Heuglein[2]) die intermediäre Bildung von Bromadditionsverbindungen (C_6H_5—NBr—CHBr—C_6H_5) an, die sich leicht in kernsubstituierte Hydrobromide umlagern, die aber nicht als Salze, sondern als HBr-Additionsprodukte aufgefaßt werden (BrC_6H_4—NH—CHBr—C_6H_5).

Nitroderivate. Die Versuche zur kontinuierlichen und gefahrlosen Darstellung von Nitrobenzol, -toluol usw. wurden fortgesetzt, haben aber bisher noch nicht zu einem allseitig befriedigenden Resultat geführt. Eine Apparatur hierfür beschrieb K. Kubierschky[3]). Über die Nitrierungsgeschwindigkeit des Benzols und einiger Derivate liegen Angaben von J. P. Wibaut[4]) vor. Trinitrobenzoesäuren verschiedener Stellung werden von M. Giua[5]) durch Oxydation der entsprechenden Trinitrotoluole dargestellt, 1, 2, 3-Trinitrobenzol von G. Koerner und A. Contardi[6]).

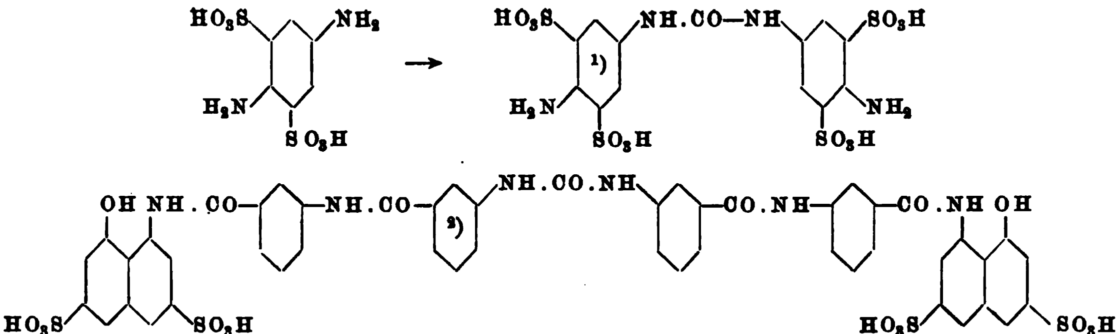
Amine. Während sich für die Darstellung von Azobenzol aus Nitrobenzol als Reduktionsmittel Natronlauge und Eisen (an Stelle des früher verwandten Zinkstaubs) immer mehr einbürgert, erfordert die weitere Reduktion zu Hydrazobenzol (für Benzidin) die Anwendung elektrolytischer Methoden oder des Zinkstaubs. Letzterer läßt sich nach der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[7]) vorteilhaft durch elektrolytisch gewonnenen Zinkschwamm ersetzen. Eine direkte Einführung von Aminogruppen in aromatische Verbindungen durch Erhitzen derselben mit Hydroxylaminsulfat, Ferrosulfat und Schwefelsäure beschrieb J. F. de Turski[8]).

Für präparative Zwecke eventuell von Vorteil ist die überraschend leichte Bildung von Calcium-[9]), Magnesium- und Aluminiumderivaten[10]) des Anilins (und anderer Amine), $(C_6H_5—NH)_2Ca$, $(C_6H_5—NH)_2Mg$, $(C_6H_5NH)_3Al$, beim Erhitzen mit Calciumhydrid (CaH_2), Magnesium oder Aluminium.

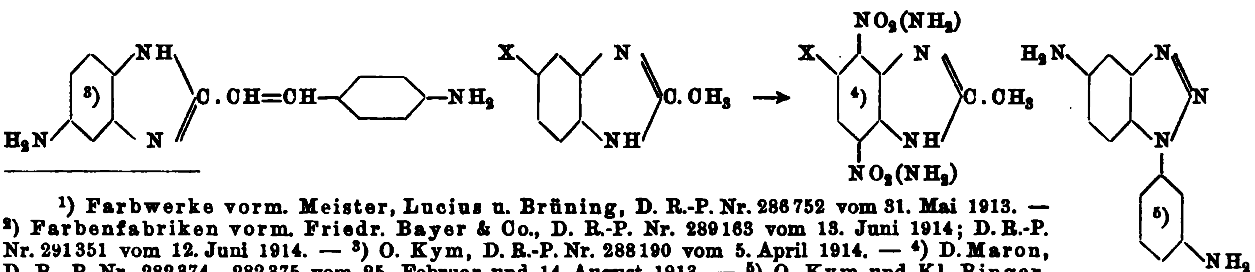
Von Substitutionsprodukten aromatischer Amine, die durchgängig als Komponenten für Azofarbstoffe dienen, sind folgende neu dargestellt bzw. in ihrer Darstellungsmethode verbessert:

---

[1]) Bull. Soc. Chim. **15**, 737. — [2]) Journ. pr. Ch. **91**, 245. — [3]) D. R.-P. Nr. 287799 vom 31. März 1914. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **34**, 241. — [5]) Gazz. chim. **45**, I, 352. — [6]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma **23**, II, 464. — [7]) D. R.-P. Nr. 288413 vom 23. Dezember 1913. — [8]) D. R.-P. Nr. 287756 vom 14. Juli 1914. — [9]) E. Ebler, D. R.-P. Nr. 283597 vom 8. April 1913. — [10]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 287601 vom 30. Jan. 1914.



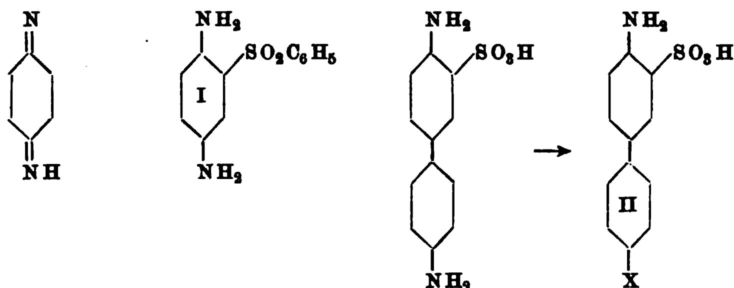
Derartige hochmolekulare Harnstoffderivate sind in einfacher Weise durch Einwirkung von Phosgen auf die betreffenden Aminoderivate zugänglich; als Anfangs- oder Endkomponenten in Azofarbstoffen bedingen sie häufig baumwollziehende Eigenschaften. Das gleiche gilt für eine Anzahl neu beschriebener Aminoimidazol- und Aminoaziminobasen, wie z. B. für die nachstehenden, die sich nach bekanntem Schema leicht erhalten lassen:



1) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. Nr. 286752 vom 31. Mai 1913. — 2) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R.-P. Nr. 289163 vom 13. Juni 1914; D. R.-P. Nr. 291351 vom 12. Juni 1914. — 3) O. Kym, D. R.-P. Nr. 288190 vom 5. April 1914. — 4) D. Maron, D. R.-P. Nr. 282374, 282375 vom 25. Februar und 14. August 1913. — 5) O. Kym und Kl. Ringer, Ber. D. Chem. Ges. 48, 1671.

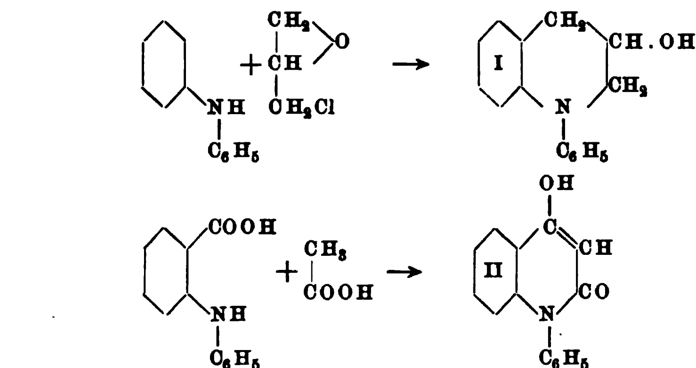
Ebenso wie die Chinondiimine aus p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin usw. sich mit Sulfiten zu p-Phenylendiaminsulfosäuren verbinden, lassen sich auch Sulfinsäuren damit zu Diaminodiphenylsulfonen[1]) vereinigen (I).

Die Monodiazotierung des Benzidins ist technisch nicht durchführbar; sie gelingt nach den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning[2]) bei der Benzidinmonosulfosäure in schwach saurer Lösung, und auf diesem Wege lassen sich durch Ersatz der Diazogruppe durch H, Cl usw. eine Anzahl von Aminodiphenyl-o-sulfosäuren (II) gewinnen, die sich als Azokomponenten brauchbar erwiesen haben.



Verschiedene Aminophenyläthersulfosäuren, von denen einige für saure Wollazofarbstoffe verwendet werden, wurden von A. N. Cook und F. F. Sherwood[3]) beschrieben.

Einige nach neuen Methoden dargestellte Chinolinderivate mögen an dieser Stelle Erwähnung finden. Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[4]) läßt sich Diphenylamin

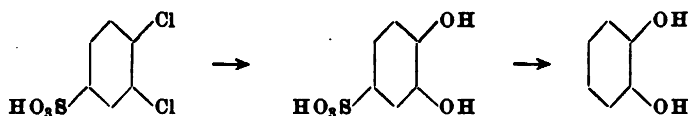


[1]) Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy, D. R.-P. Nr. 282214 vom 3. August 1913. — [2]) D. R.-P. Nr. 283271 vom 13. April 1913. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1835. — [4]) D. R.-P. Nr. 284291 vom 16. Oktober 1913.

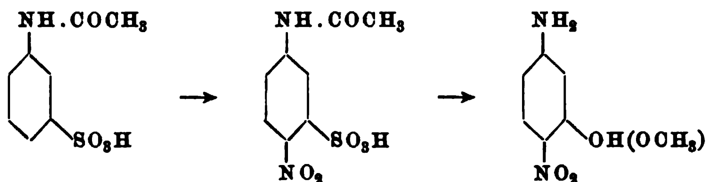
mit Epichlorhydrin zu β-Oxytetrahydrophenylchinolin (I) vereinigen; Phenylanthranilsäure liefert nach derselben Firma[1]) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid N-Phenyl-γ-oxykarbostyril (II) (s. die letzten Formeln a. v. S.).

Über die Isolierung von i-Chinolin aus Steinkohlenteerchinolin machte R. Weissgerber[2]) Angaben.

Phenole. Obwohl der Gewinnung von Phenolen aus den billigen Chlorkohlenwasserstoffen durch Erhitzen mit wässeriger Natronlauge auf hohe Temperatur im Autoklaven Schwierigkeiten kaum mehr begegnen dürften — dank den apparativen Fortschritten, die gegenwärtig auch ein Arbeiten unter sehr hohem Druck gestatten — hat dies auch neuerdings weiter bearbeitete Verfahren, namentlich bei den einfacheren Verbindungen, die alte Methode der Sulfosäureschmelze nicht zu verdrängen vermocht. Von Vorteil scheint es nur in einigen Spezialfällen zu sein, so für die Umwandlung von 1,2-Dichlorbenzolsulfosäure in Brenzkatechinsulfosäure. Über derartige Umsetzungen liegen Angaben von C. F. Boehringer u. Söhne[3]) vor:



Durch Erhitzen nitrierter Acetmetanilsäure mit methylalkoholischem Natron erhielten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[4]) das bisher unbequem zugängliche 6-Nitro-3-aminophenol bzw. dessen Methyläther:



Über die Darstellung von Phenyläther durch Destillation von Phenolsalzen und Sulfosalzen vgl. E. H. Nollan und L. C. Daniels[5]). Ein von der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff-Aktiengesellschaft[6]) dargestellter asymmetrischer Hexanitrophenyläther soll als Explosivkörper Verwendung finden.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 287803 vom 17. März 1914. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **47**, 3175; D. R.-P. Nr. 285666 vom 29. Jan. 1914. — [3]) D. R.-P. Nr. 284533 vom 15. März 1912; Nr. 286266, 288116 vom 20. März 1912. — [4]) D. R.-P. Nr. 285638 vom 5. Mai 1914. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1885. — [6]) D. R.-P. Nr. 281053 vom 23. November 1913.

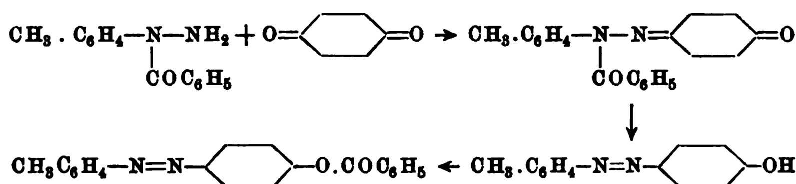
Naphtalinderivate. Arbeiten von praktischem Interesse liegen nicht vor. Erwähnt seien folgende: Durch Erhitzen von Naphtalin mit Sulfurylchlorid auf 140—160° erhielten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[1]) 1,4-Dichlornaphtalin. P. Friedlaender und S. Littner[2]) stellten die bisher unbekannten Anthranilsäuren der Naphtalinreihe, die 2,1- und 1,2-Aminonaphtoesäure, her; ihre umständliche Beschaffung (aus o-Nitro-β-naphtylamin bzw. β-Naphtisatin) schließt eine technische Verwendung aus, die überdies durch leichte Kohlensäureabspaltung sehr erschwert sein würde. O. N. Witt[3]) berichtete über Darstellung, Eigenschaften und Salze der β-Naphtalinsulfosäure. Auf eine Anzahl hochmolekularer Harnstoffderivate der Naphtylamin- bzw. Aminonaphtolsulfosäuren bzw. deren Aminobenzoylderivate, die anscheinend auch für medizinische Zwecke bestimmt sind, sei hier nur hingewiesen[4]).

Azofarbstoffe.

Das Problem der Bildungsvorgänge von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Phenolen oder Aminen ist auch neuerdings wieder lebhaft bearbeitet worden, meist im Anschluß an die Arbeiten von K. H. Meyer[5]), die von verschiedener Seite diskutiert wurden [vgl. K. Auwers[6])]. Nimmt man in erster Phase Additionsvorgänge an, wie es auch hier wohl sehr wahrscheinlich ist, so fragt es sich, ob die erste Angliederung der Diazogruppe an einer ungesättigten C=C-Bindung (K. H. Meyer) oder an den Partialvalenzen des Sauerstoffs oder Stickstoffs stattfindet. Beides ist möglich und wird vermutlich auch eintreten, je nachdem nach der Konstitution der zweiten Komponente der ungesättigte Charakter der einen oder anderen Gruppe stärker hervortritt. Auf die interessanten Beobachtungen von P. Karrer[7]), die beim Diamylanilin für eine intermediäre Addition am Stickstoff sprechen, wurde bereits an anderer Stelle hingewiesen [vgl. auch G. Charrier[8])]. Auch die Arbeiten über die Konstitution der verschieden gefärbten Salze von Azofarbstoffen (Kongo, Helianthin usw.) von F. Kehrmann[9]) und A. Hantzsch[10]) sind schon in dem Kapitel „Organische Chemie" besprochen. Es handelt sich dabei meist um die Frage, ob und in welchen Fällen mit Nuancenveränderung verbundene Strukturverschie-

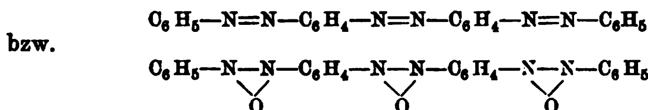
[1]) D. R.-P. Nr. 286489 vom 22. Oktober 1913. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 328. — [3]) Ibid., S. 743. — [4]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. Nr. 284938 vom 17. Oktober 1913; Nr. 288272 vom 23. Januar 1914; Nr. 288273 vom 21. Februar 1914; Nr. 289107 vom 12. April 1914; Nr. 289270 und 289271 vom 3. Mai 1914; Nr. 289272 vom 13. Mai 1913. — [5]) Dieses Jahrb. XXIII, S. 491 (1913); XXIV, S. 381 (1914). — [6]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1716. — [7]) Ibid., S. 1398. — [8]) Gazz. chim. **44**, II, 503. — [9]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1933. — [10]) Ibid., S. 167, 813.

bungen wirklicher Azokörper zu Hydrazonen anzunehmen seien. Weitere Beiträge hierzu brachten W. McPherson und G. W. Stratton[1]). α-Benzoyl-p-tolylhydrazon vereinigt sich mit Chinon normalerweise zu einem Hydrazon, das beim Verseifen eine Azoverbindung liefert; das Benzoylderivat derselben ist verschieden von der ersten Verbindung:



Ob sich die bekannten Farbenumschläge bei der Salzbildung von Aminoazoverbindungen in so einfacher Weise formulieren lassen, muß zweifelhaft erscheinen. So tritt nach E. Ch. C. Baly und R. E. V. Hampson[2]) beim Benzolazophenyltrimethylammoniumjodid, $C_6H_5—N=N—C_6H_4—N(CH_3)_3J$, in alkoholischer Lösung auf Zusatz von 1 Proz. Salzsäure derselbe Farbenumschlag ein wie beim Aminoazobenzol, obwohl nur letzteres dabei in eine Hydrazonkonfiguration übergehen könnte, ersteres nicht. Hier muß daher mit F. Kehrmann (loc. cit.) eine Bindung der Säure durch die Azogruppe angenommen werden, oder ein Einfluß des Lösungsmittels auf die gelockerten Valenzelektronen des Moleküls, wofür Baly eine Vorstellung auf Grund der Quantentheorie entwickelt hat, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann.

Aminoazoverbindungen der Naphtalinreihe (aus α-Naphtylamin) und deren Salze beschrieb L. Casale[3]). Nach Br. Valori[4]) läßt sich Aminoazobenzol durch Wasserstoffsuperoxyd zu



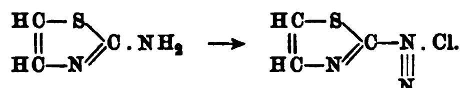
oxydieren.

Angaben über die Esterifizierung von o-Oxyazoverbindungen liegen von G. Charrier und G. Ferreri[5]) vor, über Diazophenole (von denen nur die o- und p-Verbindungen als Diazooxyde auftreten) von L. Bamberger[6]).

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 906. — [2]) Journ. Chem. Soc. **107**, 248. — [3]) Gazz. chim. **44**, II, 395; **45**, 490. — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei 1915. II, S. 213. — [5]) Gazz. chim. **44**, II, 228. — [6]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1354.

Zu den nicht aromatischen, diazotierbaren Aminoverbindungen gehört nach G. T. Morgan und G. V. Morrow[1]) auch das 2-Aminothiazol:



Über die technischen Arbeiten auf diesem Gebiete eine übersichtliche Zusammenstellung — etwa auf Grund der chemischen Zusammensetzung der einzelnen neu patentierten Azofarbstoffe — zu bringen, ist kaum möglich. Am einfachsten erfolgt wohl eine Gruppierung vom Gesichtspunkt ihrer färberischen Verwendung.

Diazoverbindungen. Feste, beständige Diazopräparate gewinnen L. Cassella & Co.[2]) durch Diazotieren in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrosylsulfat, partielles Neutralisieren mit Magnesia und Zugabe von neutralem, trockenem Natriumsulfat. Nach einer Beobachtung von H. Bart[3]) sind die borfluorwasserstoffsauren Diazoniumsalze durch große Beständigkeit ausgezeichnet. Durch Einwirkung von aromatischen Sulfinsäuren auf p-Oxy(Amino)azofarbstoffe erfolgt nach Kalle & Co.[4]) eine Spaltung.

Saure Azofarbstoffe für Wolle. Gut egalisierende, walkechte, gelbe Farbstoffe stellten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[5]) aus p-Chlor-o-anisidin ⟶ Äthylbenzylanilinsulfosäure her. Grünstichig gelb sind die Kombinationen Diaminodiphenylmethan ⟶ Phenylpyrazolonderivate[6]), während die Farbstoffe aus Diaminodimethoxydiphenylmethan und Naphtolsulfosäuren[7]), wie zu erwarten, eine rote Nuance zeigen.

Verschiedene der von J. R. Geigy & Co. aus p-Sulfotoluolestern von Aminophenol erhältlichen Kombinationen[8]) kommen wie schon berichtet[9]) als Polarfarben in den Handel.

Nachchromierbare Azofarbstoffe von gelber Nuance erhielt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron[10]) aus den Aminoaniliden der Salicylsäure und Pyrazolonderivaten. Die primären Disazoderivate der (Aryl, Alkyl) 2,5-Aminonaphtol-7-sulfosäure mit 1 Mol. Anthranilsäure und 1 Mol. eines o-Aminophenols geben nach den Farben-

---

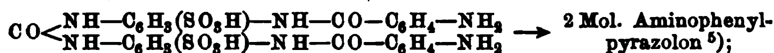
[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1291; dieses Jahrb. XXIV, S. 381 (1914). — [2]) D. R.-P. Nr. 281098 vom 9. Oktober 1913. — [3]) D. R.-P. Nr. 281055 vom 7. Oktober 1913. — [4]) D. R.-P. Nr. 285501 vom 31. Dez. 1913. — [5]) D. R.-P. Nr. 282957 vom 15. Juli 1913. — [6]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. Nr. 290106 vom 2. Juli 1912. — [7]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 288838 vom 22. Nov. 1913. — [8]) D. R.-P. Nr. 286091 vom 3. Januar 1913; Nr. 289030 vom 13. April 1913. — [9]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 383 (1914). — [10]) D. R.-P. Nr. 288839 vom 27. Dezember 1913.

fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]) chromiert blau- bis grünschwarze Nuancen. Ähnliche Töne liefert nach derselben Firma [2]) die Kombination o-Aminophenolsulfosäuren ⟶ Sulfotoluol-7-aminonaphtol.

Von praktischem Interesse sind die (nachchromiert) violett- bis grünschwarzen sek. Disazofarbstoffe (Eriochromverdon), welche die Gesellschaft für chemische Industrie [3]) aus o-Aminophenolen (-naphtolen) mit m-Aminophenol (-kresol) in Mittelstellung erhält. In stark alkalischer Lösung kuppelt letzteres in p-Stellung zur Aminogruppe, die sich weiter diazotieren läßt.

Baumwollazofarbstoffe. Folgende Kombinationen sind für Baumwollfärberei patentiert:

Gelbe Farbstoffe: Benzidin-m-m'-disulfosäure ⟶ 2 Mol. (Aminophenyl)methylpyrazolon [4]). Diaminobenzoyl-p-aminophenylharnstoffdisulfosäure,



rote: p-Diaminodiphenylharnstoffe ⟶ 2 Mol. Naphtolsulfosäure usw. [6]);

bronze- bis olivbraune vom Typus [7]):



blaue Entwickelungsfarbstoffe vom Typus [8]): (Acidyl) Chlormethoxy-p-phenylendiamin ⟶ Aminonaphtoläthersulfosäure ⟶ 1,4-Naphtolsulfosäure;

grüne: C-Säure [Acet. 1,4-naphtylendiaminsulfosäure] [9]) ⟶ α-Naphtylamin ⟶ Aminobenzoylaminonaphtoläthersulfosäure ⟶ Phenylmethylpyrazolon. Acet. p-phenylendiaminsulfosäure [10]) ⟶ Kresidin usw. ⟶ Aminoaryl-2,8-oxynaphtimidazolsulfosäuren (entwickelt mit Methylphenylpyrazolon).

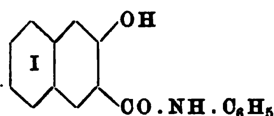
Es sind also fast alle von früher bekannten Typen vertreten; auch die bereits besprochenen [11]) Baumwollfarbstoffe, die durch eine Form-

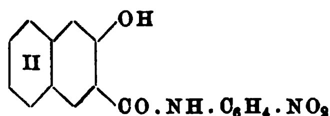
[1]) D. R.-P. Nr. 286048 vom 23. November 1913. — [2]) D. R.-P. Nr. 290078 vom 19. Mai 1914. — [3]) D. R.-P. Nr. 290562 vom 20. Juni 1914. — [4]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. Nr. 287071 vom 1. Dezember 1912. — [5]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P. Nr. 289350 vom 17. Aug. 1913. — [6]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 286147 vom 18. Dez. 1913. — [7]) Chemische Fabrik vorm. Sandoz, D. R.-P. Nr. 286997 vom 13. Februar 1913. — [8]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P. Nr. 290436 vom 11. Juli 1914. — [9]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. Nr. 288278, 288837 vom 20. Juni 1914. — [10]) L. Cassella & Co., D. R.-P. Nr. 288876 vom 28. November 1913. — [11]) Dieses Jahrb. XXIII, S. 496 (1913); XXIV, S. 386 (1914).

aldehydbehandlung auf der Faser fixiert werden, sind vertreten; sie enthalten Resorcin als Endkomponente.

Ein Hinweis auf die Patentnummern möge genügen: D. R.-P. Nr. 290398, 290150 Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning; D. R.-P. Nr. 290437, 287062 Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.

Auf der Faser erzeugte Azofarbstoffe. Auf die Fortschritte, die auf diesem Gebiet nach längerem Stillstand durch die Verwendung von 2,3-Oxynaphtoesäureanilid (das vor der schon früher benutzten 2,3-Oxynaphtoesäure Vorzüge besitzt) an Stelle von β-Naphtol gemacht wurden, konnte schon hingewiesen werden [1]. Neben dem Naphtol AS (I) bringt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron neuerdings auch ein Naphtol AN (II) in den Handel. Von Diazoverbindungen kommen für Rot namentlich p-Nitranilin, o-Nitrotoluidin, p-Nitroanisidin, p-Chloranisidin zur Anwendung.





Die betreffenden Azofarbstoffe können auch durch gemeinsamen Aufdruck von i-Diazoverbindungen und Oxynaphtoesäureaniliden auf die Faser und nachherige Entwickelung in bekannter Weise fixiert werden. Die Verfahren wurden der Firma durch eine Reihe weiterer Patente geschützt, auf die hier verwiesen sei [2].

An Stelle von Oxynaphtoesäureaniliden sind dann noch verschiedene andere Komponenten für ähnliche Zwecke vorgeschlagen, so von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. [3] die Karbon- oder Sulfosäuren bis-oxynaphtoylierter Diamine, von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation [4] p-Nitrophenylmethylpyrazolon, das mit diazotiertem Chloranilin gelbe gut ätzbare Nuancen liefert, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik [5] für Türkischrot ähnlicher Muster Benzoyl-1,7-aminonaphtol, von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron [6] Benzoyl-2,3-aminonaphtol.

Die auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarbstoffe lassen sich häufig in Substanz auch als Lackfarben verwenden. Weitere für

---

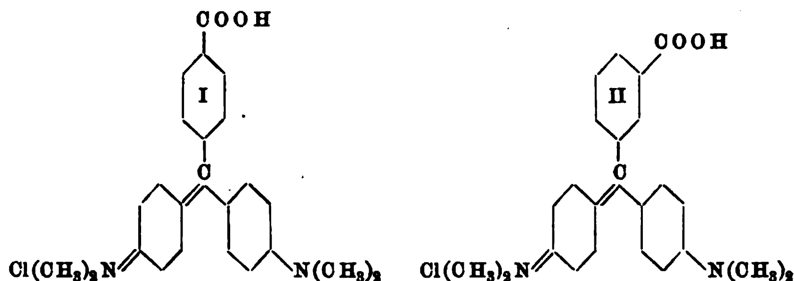
[1]) Dieses Jahrb. XXIII, S. 497 (1913). — [2]) D. R.-P. Nr. 287086 vom 16. August 1913; Nr. 285664 vom 17. Februar 1914; Nr. 287242 vom 3. Juni 1914; Nr. 291076 vom 15. November 1914. — [3]) D. R.-P. Nr. 287752 vom 28. Juli 1914. — [4]) D. R.-P. Nr. 284695 vom 1. Januar 1914. — [5]) D. R.-P. Nr. 283742 vom 7. Februar 1914; Nr. 285230 vom 4. April 1914; Nr. 288963 vom 30. August 1914. — [6]) D. R.-P. Nr. 281448 vom 5. Dezember 1913.

solche Zwecke neu beschriebene Kombinationen sind: (Chlor) Nitranilin ⟶ Sulfazon [1]) (grünstichig gelb) p-Nitranilinrot + Kupfersalze [2]) braun.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Abgesehen von den schon an anderer Stelle referierten schönen Arbeiten von Schlenk [3]) und Tschitschibabin [4]) über gefärbte Kohlenwasserstoffe vom Triphenylmethyltypus liegen auf diesem Gebiete nur wenige wissenschaftliche Untersuchungen vor.

B. Rassow und H. Gruber [5]) stellten das p-Cyan- und p-Karboxylbittermandelölgrün I her, die entsprechend den bisherigen Erfahrungen wesentlich gelbstichiger sind, als der unsubstituierte Farbstoff. Für das „Chromgrün" der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. ergibt sich aus der Untersuchung die Konstitution eines m-Karboxylderivats II:

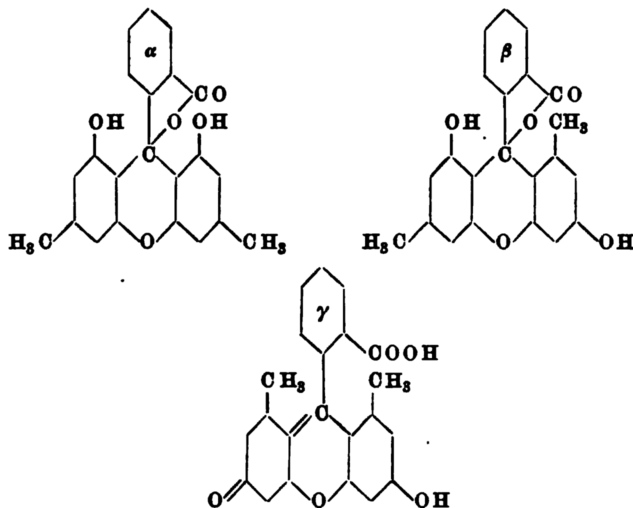


W. R. Orndorff und E. R. Allen [6]) brachten eine ausführliche Untersuchung der drei isomeren Orcinphtaleine (α, β und γ), die sich gleichzeitig (mit überwiegender β-Verbindung) bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid, Orcin und 15proz. rauchender Schwefelsäure bilden, und ergänzten damit in dankenswerter Weise frühere Angaben [7]). Die Konstitution der drei Phtaleine ist sehr wahrscheinlich durch umstehende Formeln auszudrücken, nach denen nur die γ-Verbindung als Homologes des Fluoreszeins anzusprechen ist (s. die erste Formel a. f. S.).

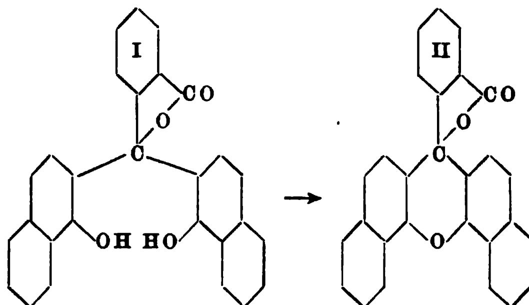
Beschrieben wurden zahlreiche teils gefärbte chinoide, teils farblose laktoide bzw. Karbinolalkali- und Ammoniumsalze, Ester, Chlor- und Bromderivate usw., deren Eigenschaften mit den herrschenden Theorien durchaus im Einklang stehen.

[1]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, D. R.-P. Nr. 273 342 vom 23. Oktober 1912. — [2]) Siegwerk, Chemisches Laboratorium, G. m. b. H., D. R.-P. Nr. 287 149 vom 9. Januar 1912. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 716. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 46, 1614. — [5]) Journ. pr. Ch. 84, 42; [2] 91, 341. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1201. — [7]) R. u. H. Meyer, Ber. D. Chem. Ges. 29, 2627 (1896); Baeyer, Liebigs Ann. d. Chem. 372, 120 (1910).

Bei der Kondensation von o-Xylol mit Phtalsäureanhydrid erhielten M. Copisarow und Ch. Weizmann[1]) in normaler Reaktion Di-o-xylylphtalid (neben o-Xylylphtaloylsäure), mit α-Naphtoläthyläther Di-äthoxynaphtylphtalid, das sich durch Erhitzen mit $AlCl_3$



oder KOH zu α-Naphtophtalein verseifen läßt; die in braungelben Kristallen erhältliche Verbindung löst sich tiefgrün in Alkalien und enthält die OH-Gruppen in o-Stellung (I), da sie sich durch Wasserabspaltung (bei 290°) in farbloses Naphtofluoran (II) überführen läßt.

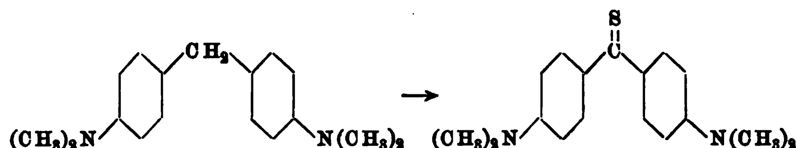


Phenolchinolein aus Chinolinsäureanhydrid, Phenol und Schwefelsäure besitzt nach A. W. Dox[2]) auch als Indikator mit Phenolphtalein große Ähnlichkeit. Von technischer Seite ist das Gebiet nur wenig

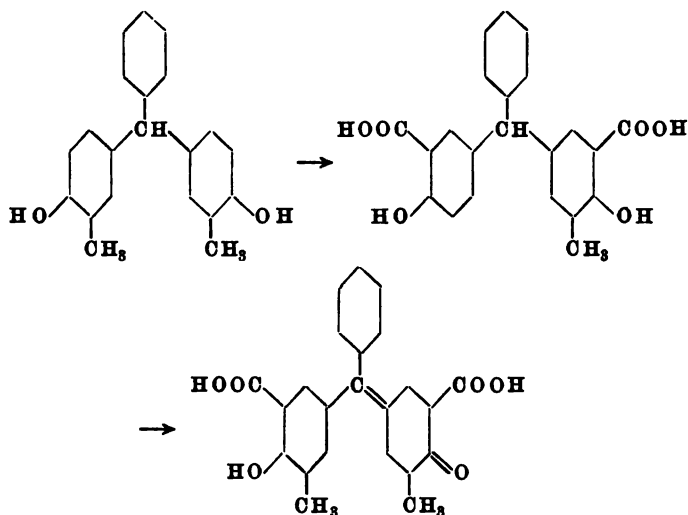
[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 878. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1948.

bearbeitet worden, hauptsächlich auf nachchromierbare Oxytriphenylmethankarbonsäurefarbstoffe hin.

Für die Darstellung der sehr reaktionsfähigen roten Tetraalkyldiaminothiobenzophenone fand die **Badische Anilin- und Sodafabrik** [1]) eine bequeme Darstellungsmethode in dem Erhitzen der entsprechenden Diphenylmethanbasen mit konzentriertem Natriumpolysulfid:



Eine nachträgliche Veränderung gestatten verschiedene Oxy- und Aminotriphenylmethanfarbstoffe, welche Halogen oder Sulfogruppen in p-Stellung zum Karbinolkohlenstoff enthalten. Beim Erhitzen mit primären aromatischen Basen läßt sich in ihnen SO_3H bzw. Cl durch den Aminrest ersetzen. So entsteht aus der grünen Sulfosäure des Brillantgrüns durch Verschmelzen mit p-Toluidin ein blauvioletter Farbstoff [2]), aus p-Chlordimethylaminobenzophenonen oder davon abgeleiteten Triphenylmethanfarbstoffen [3]) ebenfalls die entsprechenden Arylidoderivate. Von praktischem Interesse waren in letzter Zeit namentlich die nach-

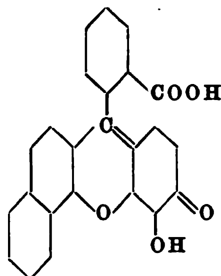


1) D. R.-P. Nr. 287 994 vom 17. Dez. 1913; Nr. 289 108 vom 24. Februar 1914. — 2) **Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.**; D. R.-P. Nr. 287 003 vom 7. Juni 1914. — 3) **Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning**, D. R.-P. Nr. 290 065 vom 18. Juli 1914.

chromierbaren Farbstoffe aus Benzaldehyden und o-Oxykarbonsäuren [wobei nach den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. die Kondensation der beiden Komponenten statt durch Erhitzen mit H_2SO_4 auch bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorzink und Phosphoroxychlorid [1]) vorgenommen werden kann]. Die hierbei entstehenden Leukoverbindungen lassen sich nach derselben Firma [2]) auch durch trockenes Erhitzen der Natriumsalze der Dioxytriphenylmethane mit Kohlensäure unter Druck erhalten (s. die letzte Formel a. v. S.).

Die Oxydation derselben kann statt wie üblich mit Nitrit in starker Schwefelsäure, in wässeriger Lösung der Salze durch alkalische Oxydationsmittel [3]) ausgeführt werden.

Auch in der Phtaleinreihe sind neuerdings weitere nachchromierbare Oxyderivate dargestellt. Durch Kondensation von α-Oxynaphtoyl-o-benzoesäure mit Pyrogallol entsteht nach den Angaben von J. R. Geigy [4]) ein rotes in Alkali grünlösliches Phtalein, das auf Chrombeizen blaugrüne Töne liefert und vermutlich als



anzusprechen ist.

Eine Anzahl von Patenten der Badischen Anilin- und Sodafabrik [5]) behandelt die Herstellung von Farblacken aus basischen Triphenylmethanfarbstoffen und Phosphorwolframsäuren.

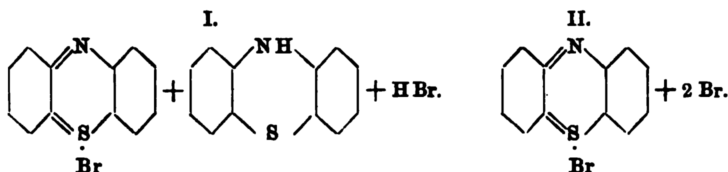
Chinonimidfarbstoffe.

Auf die wichtigen Untersuchungen von H. Wieland [6]) über Radikale mit zweiwertigem Stickstoff, bei denen die Bildung verschiedener Indamine beobachtet wurde, ist schon an anderer Stelle hingewiesen.

Über die Einwirkung von Brom auf Thiodiphenylamin machten F. Kehrmann und L. Disereus [7]) weitere Mitteilungen. In ätherischer

[1]) D. R.-P. Nr. 286 433 vom 4. Juli 1914; Nr. 290 601 vom 24. November 1914. — [2]) D. R.-P. Nr. 286 744 vom 29. April 1914. — [3]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P. Nr. 287 004 vom 22. Juli 1914. — [4]) D. R.-P. Nr. 290 508 vom 12. Juni 1915. — [5]) D. R.-P. Nr. 286 467 vom 9. August 1913; Nr. 289 878 vom 29. Mai 1914. — [6]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1098. — [7]) Ibid., S. 318.

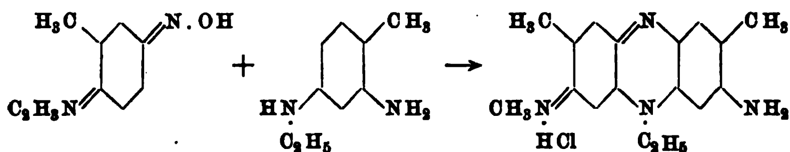
Lösung läßt sich je nach den Mengenverhältnissen sowohl ein merichinoides, olivgrünes Phenazthioniumbromid (+ HBr) (I) wie ein braunrotes, holochinoides (Per-)Bromid (II) darstellen, die durch weitere Salze näher charakterisiert wurden.



Auf die Möglichkeit, Kondensationsprodukte von Gallocyaninen mit Phenolen, Aminen, Aldehyden usw. durch Aufdruck der Komponenten auf der Faser zu erzeugen, sei hier nur hingewiesen [1]).

Azinfarbstoffe von verschiedenen Nuancen erhielt H. Weil [2]) durch gemeinsame Oxydation von Aminoaryl-p-sulfaminsäuren mit m-Oxydiarylaminen.

Schon vor längerer Zeit waren Farbstoffe dargestellt worden durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin usw. auf m-Aminodiäthyl-p-toluidin, wobei eine Äthylgruppe des letzteren eliminiert wird. Wie die Farbwerke vorm. L. Duraud, Huguenin & Co. [3]) fanden, lassen sich die gleichen roten, basischen Farbstoffe in größerer Reinheit erhalten, wenn man an Stelle der dialkylierten p-Toluidinderivate monoalkylierte verwendet, z. B.:



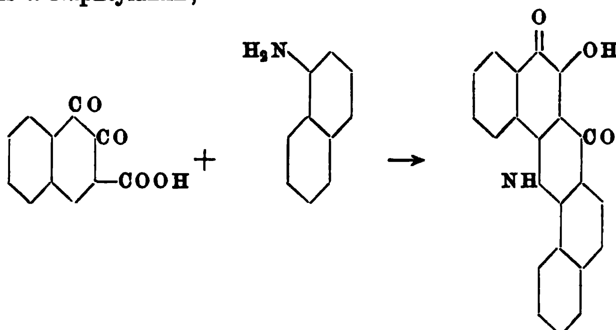
Chinolin- und Akridinfarbstoffe

sind im abgelaufenen Jahre sowohl wissenschaftlich wie technisch nur sehr wenig bearbeitet worden. Nach den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning [4]) sind o-Chlorchinolingelb (aus o-Chloranilin und Paraldehyd) und seine Homologen durch besondere Lichtechtheit ausgezeichnet. Nach der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation [5]) entstehen gelbe, orangegelbe bis olivgelbe Akridinfarbstoffe

[1]) Kattundruckerei J. Heilmann & Co. und Fr. M. Battegay, D. R.-P. Nr. 284877 vom 21. Nov. 1913; Nr. 286946, 288728 vom 23. Juni 1914. — [2]) D. R.-P. Nr. 282958 vom 20. Juli 1913. — [3]) D. R.-P. Nr. 282846 vom 12. März 1914; Nr. 287271 vom 16. April 1914. — [4]) D. R.-P. Nr. 286237 vom 8. Mai 1913. — [5]) D. R.-P. Nr. 288841 vom 24. Mai 1914.

(für Leder) durch Kondensation von Diaminodiarylmethanen mit den Einwirkungsprodukten von Schwefel auf m-Diamine.

Über die basischen Bisakridinfarbstoffe der D. R.-P. Nr. 278509 und 274358 von L. Cassella & Co. wurde bereits früher referiert[1]). Dieselbe Firma[2]) beschrieb Beizenfarbstoffe der Naphtakridonreihe aus 1, 2-Naphtochinon-3-karbonsäure und aromatischen Aminen. Der Farbstoff aus α-Naphtylamin,

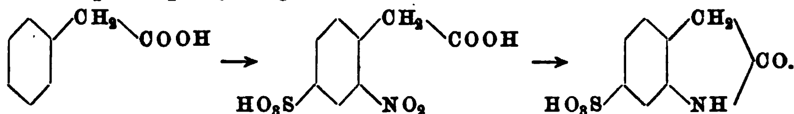


färbt als Sulfosäure Wolle tiefrotblau, nachchromiert tiefschwarz.

Indigo und indigoide Farbstoffe.

Die Arbeiten auf diesem Gebiete sind bei allen interessanten Einzelbeobachtungen nicht derart, daß sie das Bild der Indigochemie irgendwie ändern oder die technische Darstellung der Indigofarbstoffe in andere Bahnen lenken könnten.

Über die Darstellung von Aldehydophenylglycin und Indol wurde bereits an anderer Stelle referiert; das Verfahren ist auch durch Patente geschützt[3]). Einem dringenden technischen Bedürfnis kommt die Synthese wohl ebensowenig entgegen, wie die glatte Überführbarkeit der Phenylessigsäure in Oxindol-p-sulfosäure[4]) über p-Sulfo- bzw. o-Nitro-p-sulfophenylessigsäure:



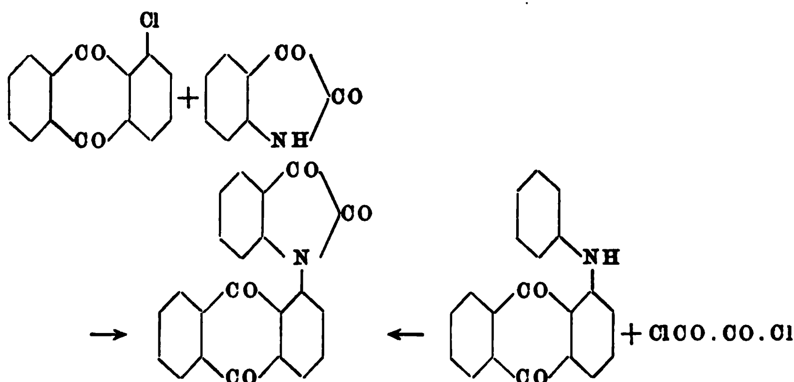
Für Harnindikan (Indoxylschwefelsäure) brachten E. Schwenk und A. Jolles[5]) mit der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf N-Acet-

[1]) Vgl. die Arbeit von Ehrlich und Benda, dieses Jahrb. XXIII, S. 508 (1913). — [2]) D. R.-P. Nr. 290064 vom 13. Juni 1914. — [3]) W. Gluud, D. R.-P. Nr. 286761, 286762, 287282 vom 25. Dezember 1913; Ber. D. Chem. Ges. 48. — [4]) J. Hausmann, D. R.-P. Nr. 289028 vom 15. Oktober 1913. — [5]) Biochem. Z. 69, 467.

indoxyl in Pyridin die Ausbeute auf etwa 76 Proz. der Theorie. Von allgemeinerem Interesse ist die Beobachtung, daß die Verbindung bei Anwesenheit von Oxydationskatalysatoren (wie $FeSO_4$, Anthrachinondisulfosäure u. a.) durch Licht in Indigblau übergeht[1]).

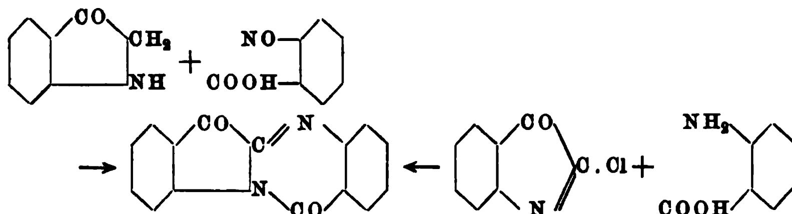
Die imesatinartigen Kondensationsprodukte von Isatin und p-Phenylendiamin wurden von A. Binz und R. Hueter[2]) näher untersucht.

Isatinderivate, welche am Stickstoff durch Anthrachinonreste substituiert sind, werden von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[3]) beschrieben. N-Anthrachinonylisatin kann sowohl nach der Stolleschen Isatinsynthese aus α-Phenylaminoanthrachinon und Oxalylchlorid (+ $AlCl_3$) wie durch Umsetzung von α-Chloranthrachinon mit Isatin erhalten werden:



Die Verbindungen sollen als Ausgangsmaterial für weitere Farbstoffsynthesen benutzt werden.

Als Isatinderivat, und zwar als Anhydro-α-isatinanthranilid ist das interessante, von B. Homolka entdeckte gelbe Oxydationsprodukt des Indigos aufzufassen, auf das bereits im letzten Bericht hingewiesen



[1]) C. Neuberg und E. Schwenk, ibid. 71, 219. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1038. — [3]) D. R.-P. Nr. 282490 vom 27. Februar 1914; 285771 vom 7. April 1914.

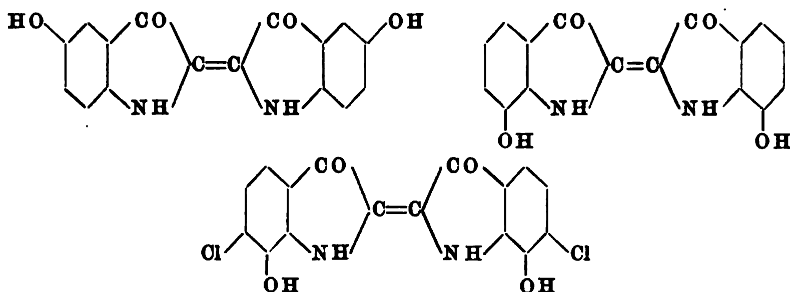
werden konnte[1]). Seine Synthese gelang P. Friedlaender und N. Roschdestwensky[2]) wie der Badischen Anilin- und Sodafabrik[3]) sowohl durch Kondensation von Isatinchlorid bzw. -anilid mit Anthranilsäure als auch durch Vereinigung von Indoxyl mit o-Nitrosobenzoesäure (s. die letzte Formel a. v. S.).

Die Reaktionen lassen sich auf Substitutionsprodukte und analoge Verbindungen (Dianthranilsäure) ausdehnen.

Die Darstellung eines farblosen alkalilöslichen Kondensationsproduktes, das sich sehr glatt aus Isatin und Resorcin in wässeriger alkalischer Lösung bildet, beschrieben die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[4]).

Untersuchungen über das Indigoblau selbst und seine Derivate liegen diesmal nur in geringer Zahl vor. Die Reduktion zu Indigweiß läßt sich nach A. Brochat[5]) (auch technisch) durch Wasserstoff bei Gegenwart von katalytisch wirkenden Metallen (Ni) und Alkali durchführen.

Oxyderivate des Indigos, und zwar 5, 5'-Dioxyindigo, 7, 7'-Dioxyindigo und dessen Di- und Tetrachlorderivate:

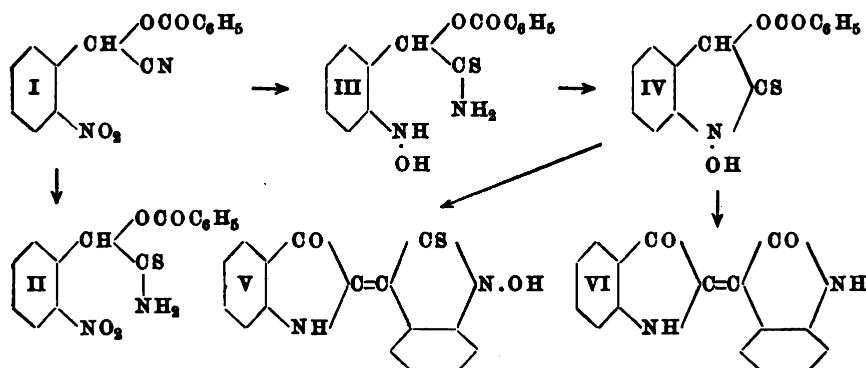


erhielten P. Friedlaender und O. Schenk[6]) aus den entsprechenden m-Oxy-o-nitro(chlor)benzaldehyden (bzw. deren Sulfotoluolestern mit nachheriger Verseifung der daraus erhältlichen Sulfotoluoloxyindigweißester). Bemerkenswert ist die starke Herabminderung der Stabilität, welche das Indigomolekül bei dem Eintritt von Hydroxylgruppen erfährt. Die Farbstoffe werden durch Alkalien außerordentlich leicht zersetzt.

Eine interessante Bildung von Indirubin und einem Farbstoff, der als ein N-Hydroxylderivat eines Thioindirubins aufgefaßt werden kann, beschrieb A. Albert[7]). Das Benzoylderivat des o-Nitrobenzcyanhydrins I geht durch Addition von H_2S (mittels Thioessigsäure) leicht in das o-Nitrobenzoylmandelsäurethiamid II, bei Einwirkung von alko-

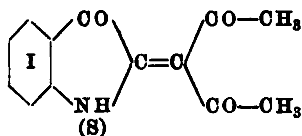
[1]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 396 (1914). — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1841. — [3]) D. R.-P. Nr. 287373 vom 26. April 1914; 288055 vom 12. Mai 1914. — [4]) D. R.-P. Nr. 290599 vom 22. September 1914. — [5]) Compt. rend. **160**, 306. — [6]) Ber. D. Chem. Ges. **47**, 3040. — [7]) Ibid. **48**, 474.

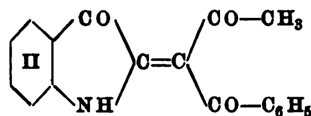
holischem Schwefelammonium in der Kälte aber direkt in Hydroxylaminobenzoylmandelsäurethiamid III über, das beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von NH_3 und Ringschluß N-Oxy-2-thiobenzoyloxindol IV liefert. Diese cyklische Hydroxylaminverbindung, die gewisse Analogien mit der Reissertschen N-Oxyindolkarbonsäure zeigt, geht bei Behandlung mit Natronlauge bzw. Schwefelnatrium unter partieller bzw. vollständiger Wanderung des Stickstoffhydroxyls in einen blauvioletten, alkalilöslichen Farbstoff V bzw. in Indirubin VI über:



Indirubin wie auch Leukoindirubin lassen sich nach den Beobachtungen der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[1]) durch Hydroxylamin leicht in Indirubinoxim überführen, das ein durch Alkyl ersetzbares Wasserstoffatom enthält.

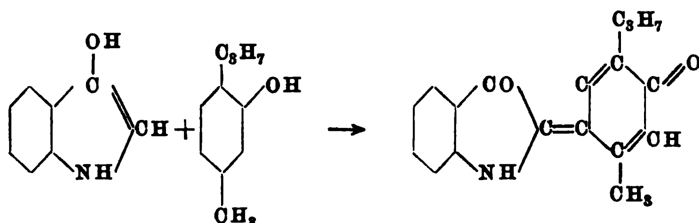
Das Gebiet der indigoiden Farbstoffe ist durch eine Untersuchung von W. Herzog und A. Jolles[2]) nach der aliphatischen Seite hin erweitert worden. Wie mit cyklischen Verbindungen, welche eine reaktionsfähige Gruppe, CH_2—CO bzw. CH=C.OH, enthalten, lassen sich Isatin-α-anilid und Thionaphtenchinonanilid auch mit β-Diketonen mit offener Kette zu Farbstoffen vereinigen, die (ohne technische Bedeutung) anscheinend röter gefärbt und leichter löslich sind als die entsprechenden cyklischen. Beschrieben werden die Verbindungen I und II, 2-Indol bzw. 2-Thionaphten-3-pentanonindigo und 2-Indol-3-benzoylpropanindigo aus Acetylaceton und Benzoylaceton.



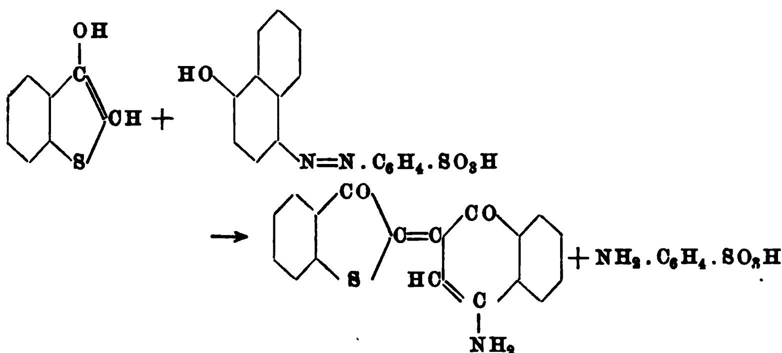


[1]) D. R.-P. Nr. 283726 vom 12. Okt. 1913; Nr. 284317 vom 23. Okt. 1913; Nr. 282278 vom 24. Okt. 1913. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 1574.

Für die quantitative kolorimetrische Bestimmung von Harnindikan empfiehlt A. Jolles[1]) die Oxydation seiner Lösungen mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Thymol. Es bildet sich hierbei (wie auch aus Indoxylsäure) ein roter indigoider Farbstoff, der auf Grund seines Verhaltens als 4-Cymol-2-indolindolignon angesprochen wird.



Bei den für technische Zwecke neu dargestellten indigoiden Farbstoffen verdient namentlich eine Reaktion von allgemeinerer Anwendbarkeit hervorgehoben zu werden. Erwärmt man eine wässerige Lösung von Orange I (Sulfanilsäure-azo-α-naphtol) und Oxythionaphten, so scheidet sich ein schwarzblauer, kristallisierter Küpenfarbstoff ab[2]), dessen Verhalten folgenden Verlauf der Reaktion sehr wahrscheinlich macht.



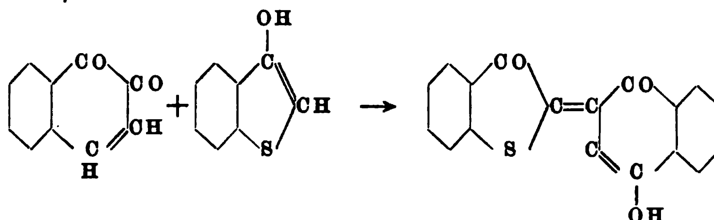
Unter Spaltung des Azofarbstoffs und Regeneration von Sulfanilsäure erfolgt also eine Vereinigung der beiden Komponenten zu 2-Thionaphten-4-amino-2-naphtalinindigo, ein Vorgang, der sich sehr glatt auch bei einer großen Zahl substituierter α-Naphtol-p-azofarbstoffe vollzieht.

Nach einer anderen Beobachtung derselben Firma[3]) vereinigen sich α- und β-Naphtochinone bzw. deren 2- und 4-Sulfosäuren mit

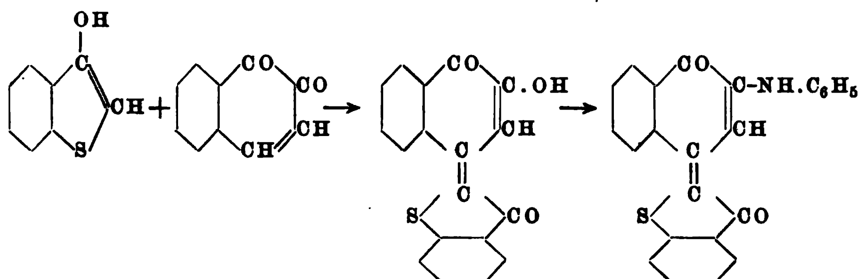
---

[1]) Monatsh. Ch. 36, 457. — [2]) Kalle & Co., D. R.-P. Nr. 283808 vom 16. Oktober 1913. — [3]) D. R.-P. Nr. 286151 vom 21. Dezember 1913.

Oxythionaphten zu Thionaphten-Oxynaphtalinindigofarbstoffen, z. B.:



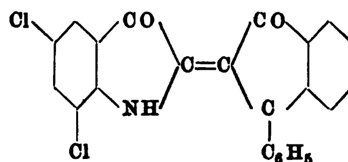
die infolge der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe alkalilöslich sind, durch Einwirkung von Aminen aber in die entsprechenden Arylamidoderivate übergeführt werden können:



Auch hier liegen zahlreiche Variationsmöglichkeiten vor.

Küpenfarbstoffe aus 3-Phenyl-1-indanon (das sich aus Phenylzimtsäure → Phenylhydrozimtsäure erhalten läßt) und Isatinanilid beschrieben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]).

Das Dichlorderivat



färbt Baumwolle rhodaminrot.

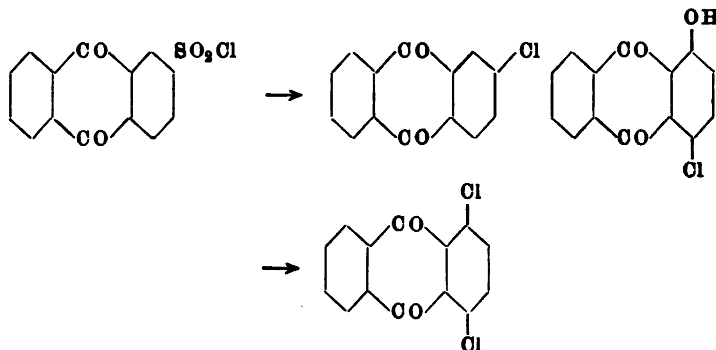
Anthrachinonfarbstoffe.

Das Gebiet wurde auch im abgelaufenen Jahre eifrig bearbeitet; die Signatur der Arbeiten ist aber im wesentlichen nur Ausbau der einzelnen Kapitel ohne neue Gesichtspunkte oder Auffindung neuer Reaktionen.

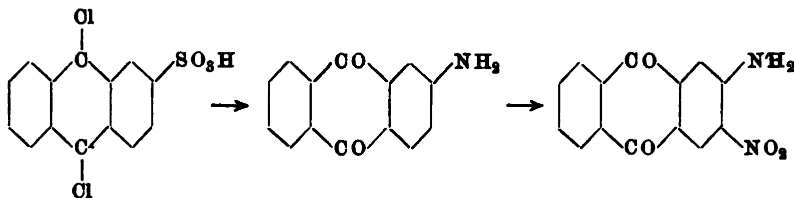
[1]) D. R.-P. Nr. 285864 vom 7. Dezember 1913.

Die Chlorierung des Anthracens wurde von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning[1]) weiter untersucht; sie führt bei Gegenwart von Jod schließlich zum Dichloranthracenhexa- und -oktochlorid, $C_{14}H_8Cl_8$ und $C_{14}H_8Cl_{10}$. Über die Einwirkung von Halogenen, Salpetersäure und Oxydationsmitteln auf β-Methylanthracen berichteten O. Fischer und K. Reinkober[2]).

Die Versuche, bei der Oxydation des Anthrachinons die Chromsäure durch Salpetersäure bzw. NO_2 (und Quecksilbersalze) zu ersetzen, wurden von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[3]) fortgesetzt. Über (vergebliche) Versuche, Dianthryl zu Dianthron zu oxydieren, vgl. H. Eckert[4]). Bei energischer Chlorierung bzw. Bromierung von Anthrachinon erhielten H. Eckert und K. Steiner[5]) Heptasubstitutions-



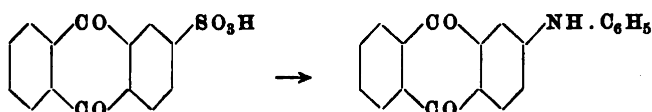
produkte; β-Chloranthrachinone lassen sich nach den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning[6]) durch Erhitzen der entsprechenden β-Sulfochloride mit Thionylchlorid auf etwa 220° darstellen, nach der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[7]) (auch α-Chlorderivate) durch Erhitzen von Oxyanthrachinonderivaten mit PCl_5 in indifferenten Lösungsmitteln (Dichlor-, Nitrobenzol).



[1]) D. R.-P. Nr. 284790 vom 24. Dezember 1913; Nr. 289133 vom 3. April 1914. — [2]) Journ. pr. Ch. 92, 49. — [3]) D. R.-P. Nr. 284083 vom 15. Februar 1914; Nr. 284084 vom 19. März 1914; Nr. 284179 vom 28. März 1914; dieses Jahrb. XXIV, S. 399 (1914). — [4]) Monatsh. Ch. 36, 497. — [5]) Ibid. 36, 175, 269. [6]) D. R.-P. Nr. 284976 vom 19. Nov. 1913. — [7]) D. R.-P. Nr. 290879 vom 22. April 1914.

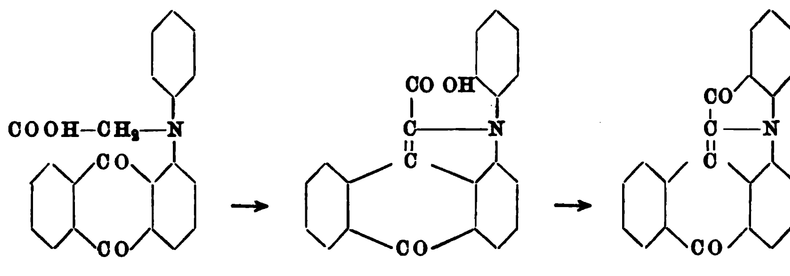
Für die Darstellung von β-Aminoanthrachinon will die **Badische Anilin- und Sodafabrik**[1]) als Ausgangsmaterial meso-Dichloranthracen-2-sulfosäure verwenden, die beim Erhitzen mit Ammoniak und Oxydationsmitteln (CuO, MnO_2) in β-Aminoanthrachinon übergeht. Beim Nitrieren bei niederer Temperatur in Monohydrat liefert es glatt 3,2-Nitroaminoanthrachinon[2]) (s. die letzte Formel a. v. S.).

Das noch nicht beschriebene Phenyl-β-aminoanthrachinon läßt sich nach der **Badischen Anilin- und Sodafabrik**[3]) durch Erhitzen mit überschüssigem Anilin und etwas Ätznatron unter Durchleiten eines Luftstromes erhalten. Über die mono-Alkylierung von α-Aminoanthrachinon(derivaten) mit Alkoholen und Schwefelsäure bzw. Dimethylsulfat vgl. die Angaben der **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**[4]).



Die Möglichkeit, aus N-substituierten α-Aminoanthrachinonen durch Wasserabspaltung zu cyklischen (Pyridon-, Pyrrol- usw.) Derivaten zu gelangen, ist schon öfter zur Darstellung von Verbindungen benutzt worden, die sich als Ausgangsmaterial für weitere Farbstoffsynthesen verwenden lassen. Einige neue Reaktionen dieser Art liegen auch diesmal vor.

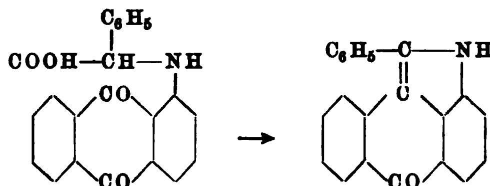
So entsteht aus α-Anthrachinonyl-N-phenylglycinester nach den **Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning**[5]) durch Erhitzen auf 150° in Xylol mit Ätzkali die gelbe α-Anthra-N-phenylpyrrolkarbonsäure, die durch weitere Wasserabspaltung (mit Chlorsulfonsäure) in das rote Isatanthron übergeht.



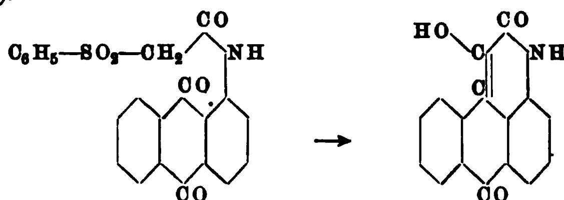
---

[1]) D. R.-P. Nr. 288996 vom 16. Februar 1913. — [2]) **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, D. R.-P. Nr. 290814 vom 21. Juni 1914. — [3]) D. R.-P. Nr. 288464 vom 19. Mai 1915. — [4]) D. R.-P. Nr. 288825 vom 28. März 1914. — [5]) D. R.-P. Nr. 280190 und 284208 vom 19. März 1913.

Das isomere α-Anthrachinonyl-C-phenylglycin aus α-Aminoanthrachinon und Phenyl-α-bromessigsäure läßt sich zu dem C-Phenylpyrrolanthron kondensieren[1]):



Läßt man auf α-Aminoanthrachinon(derivate) Phenylsulfonessigsäurechlorid einwirken, so entsteht Phenylsulfonacetyl-α-aminoanthrachinon, das bei der Kondensation mit alkoholischer Natronlauge gleichzeitig Wasser und Benzolsulfosäure abspaltet und in Oxyanthrapyridon übergeht[2]).



Verbindungen von diesem Typus färben auf Chrombeizen gelb.

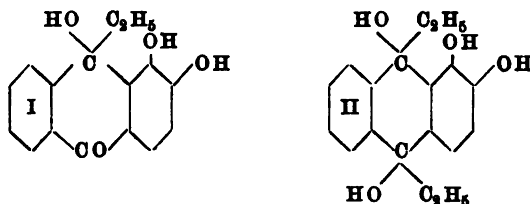
Oxyanthrachinone. Bemerkenswert ist hier die Beobachtung der Badischen Anilin- und Sodafabrik[3]), daß bei der bekannten Überführung der Anthrachinon-β-sulfosäure in Alizarin die Wirksamkeit des Alkalis durch Anwesenheit geringer Mengen Alkohol unerwartet stark gesteigert wird. Setzt man eine innige unter Luftabschluß hergestellte Mischung von Anthrachinonsulfosäure mit feingepulvertem Ätzkali und weniger als $^1/_2$ Mol. Alkohol der Luft aus, so entsteht unter Selbsterwärmung direkt Alizarin. Durch eine analoge, nur anders verlaufende Oxydationswirkung entsteht unter den gleichen Bedingungen aus β-Aminoanthrachinon Indanthren, aus Dimethyldianthrachinonyl Pyranthron.

Über das Verhalten verschiedener α-Dioxyanthrachinone gegen Chloressigsäure berichteten O. H. Oesterle und E. R. Haugseth[4]) im Anschluß an Untersuchungen über Emodin, Rhein usw. Bei Chrysazin

---

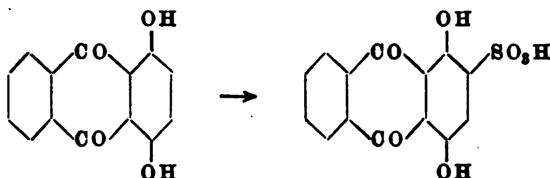
[1]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R.-P. Nr. 279198 vom 19. März 1913. — [2]) Dieselben, D. R.-P. Nr. 284209 vom 18. Oktober 1913. — [3]) D. R.-P. Nr. 287270 vom 1. Mai 1913. — [4]) Arch. pharm. **253**, 327, 335.

läßt sich nur eine der symmetrischen Hydroxylgruppen durch Chloressigsäure verestern. Alizarindimethyläther geht nach A. Sirker[1]) beim Kochen mit Äthylmagnesiumjodid in Verbindungen über, die beim Verseifen mit Aluminiumchlorid I und II liefern.

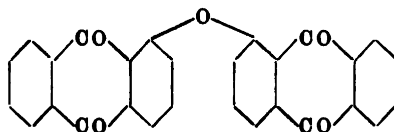


Beides sind noch Beizenfarbstoffe, und zwar färbt I Chrombeizen violett, II braun.

Eine eigentümliche Reaktionsfähigkeit Sulfiten gegenüber zeigen nach den Angaben der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[2]) Chinazin und ähnliche 1,4-Derivate, wie Purpurin, 1,4-Diaminoanthrachinon u. a. Beim Kochen mit wässerigen Lösungen liefern sie bei Zutritt von Luft (oder Zusatz von Oxydationsmitteln) die entsprechenden 2-Sulfoderivate:



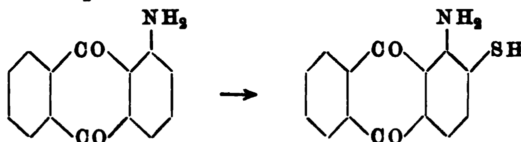
Beim Erhitzen von 1-Nitroanthrachinon mit Kaliumkarbonat in Nitrobenzol auf etwa 200° entsteht nach der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[3]) 1,1'-Dianthrachinonoxyd:



vermutlich, indem intermediär gebildetes Oxyanthrachinon mit Nitroanthrachinon unter Abspaltung von salpetriger Säure reagiert. 1,5-Dinitroanthrachinon liefert unter gleichen Bedingungen 5,5'-Dioxy-1,1'-dianthrachinonoxyd.

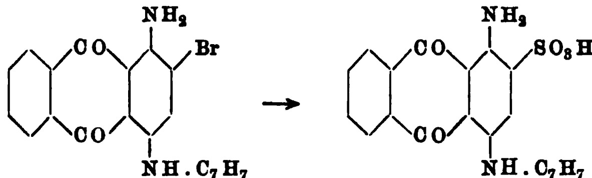
[1]) Journ. Chem. Soc. 107, 1241. — [2]) D. R.-P. Nr. 287867 vom 8. März 1914; Nr. 288474 vom 12. April 1914; Nr. 289112 vom 19. Juli 1914. — [3]) D. R.-P. Nr. 283482 vom 3. Februar 1914.

Während die bisher bekannten Merkaptane der Anthrachinonreihe durch Umsetzung von Chlor- oder Sulfoanthrachinonen mit Schwefelalkalien dargestellt wurden (bzw. aus Diazoanthrachinonen), gelingt es bei Amino- und Oxyanthrachinonen, SH-Gruppen durch Erhitzen mit Schwefelnatrium einzuführen. So entsteht nach der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[1]) aus 1-Aminoanthrachinon 1-Aminoanthrachinon-2-merkaptan:



und in analoger Weise reagieren Oxy-, Diamino-, Aminooxyanthrachinone usw., Chinizarin usw.

Farbstoffe. Fast ausnahmslos handelt es sich hier um Küpenfarbstoffe. Die Übersicht über die sehr heterogenen Typen angehörigen Verbindungen wird erleichtert, wenn man sie in folgende Gruppen einteilt: Aryl- und Acidylaminoanthrachinone, Di- und Trianthrimide, Anthrachinonderivate mit angegliederten fünf- bzw. sechsatomigen Ringsystemen.



Grünblaue Säurefarbstoffe vom Typus des Alizarinreinblaus gewinnen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[2]) durch Erhitzen von 1-Amino-2-brom-4-arylaminoanthrachinonen mit Sulfiten bei 100—110°.

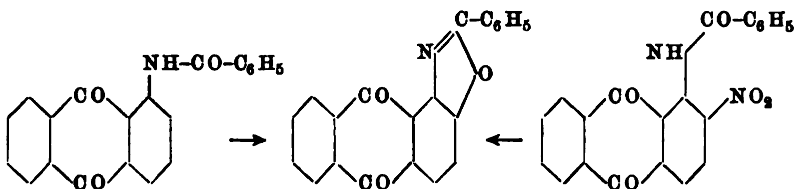
Ähnliche violette und blaue Säurefarbstoffe wurden auch den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning[3]) und der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[4]) patentiert. Alkoxygruppen in der Stellung 2 verschieben die Nuance nach Violett.

Durch Anwendung der bekannten Reaktionen, die in der Benzolreihe zu Imidazol-, Oxazol-, Thiazol-, Indazol- usw. -Verbindungen führen, sind analoge Derivate auch aus den geeigneten Anthrachinonderivaten

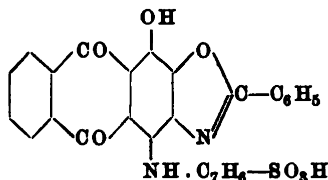
[1]) D. R.-P. Nr. 290084 vom 30. Juni 1914. — [2]) D. R.-P. Nr. 288878 vom 2. Mai 1914. — [3]) D. R.-P. Nr. 282672 vom 14. März 1913; Nr. 286092 vom 26. Aug. 1913. — [4]) D. R.-P. Nr. 280646 vom 15. Juli 1913; Nr. 288665 und 288877 vom 20. und 23. Juni 1914.

erhältlich. Sie seien hier nur kurz aufgeführt. Einen schwarzblauen (imidazolartigen?) Küpenfarbstoff erhielten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[1]) durch Kondensation von 1,2-Diaminoanthrachinon mit Chloralhydrat.

Anthrachinonoxazole lassen sich nach derselben Firma[2]) darstellen durch Oxydation von Acyl(Benzoyl)aminoanthrachinonen mit PbO_2 oder auch durch Erhitzen von o-Nitroderivaten derselben mit Soda usw. in Naphtalinlösung (unter Abspaltung von HNO_2):



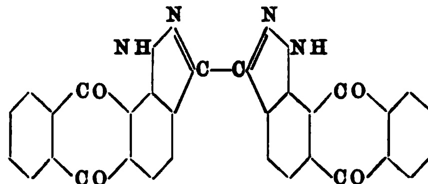
Eine violett färbende Sulfosäure von der Zusammensetzung:



ist in den D. R.-P. Nr. 284181 und 288842 beschrieben.

Thiazolderivate liegen vermutlich in den violetten Küpenfarbstoffen vor, die von L. Cassella & Co.[3]) durch Verschmelzen von 1-Amino-2-methylanthrachinon mit Schwefel und aromatischen Aminen und Diaminen erhalten werden können.

Indazole bilden sich in der Anthrachinonreihe sehr leicht aus 1-Diazo-2-methylanthrachinonen. Durch Oxydation[4]) gehen sie in neue Verbindungen über, vielleicht:

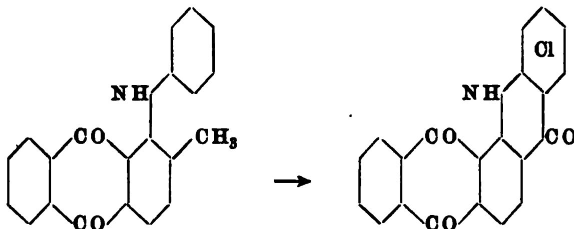


die als gelbe Küpenfarbstoffe in den Handel kommen.

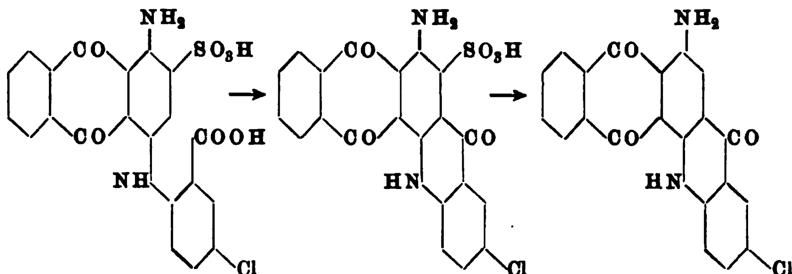
[1]) D. R.-P. Nr. 284207 vom 6. Juli 1913. — [2]) D. R.-P. Nr. 286093 und 286094 vom 23. u. 28. Okt. 1913. — [3]) D. R.-P. Nr. 283725 vom 23. Dez. 1913; Nr. 287005 vom 7. Februar 1914; Nr. 287523 vom 18. Juni 1914. — [4]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R.-P. Nr. 280840 vom 25. Juni 1913.

2-Anthrachinonakridone (-xanthone, -thioxanthone). Das Gebiet dieser schönen Farbstoffe hat nach der intensiven Bearbeitung der letzten Jahre technisch nur noch eine Nachlese ergeben, was auch für die folgenden Farbstoffkategorien gilt.

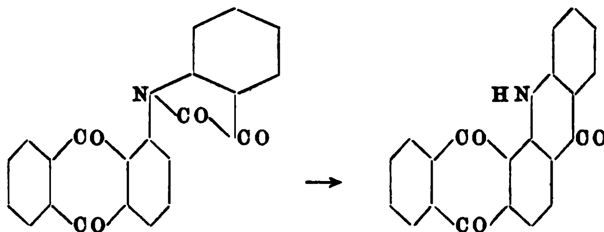
Violette **Chlorakridone** erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) in einer Operation durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf 1-Arylido-2-methylanthrachinone:



Blaue **Aminoakridone** gewann dieselbe Firma[2]) durch Hydrolyse der auf folgendem Wege leicht zugänglichen 2-Sulfosäuren:

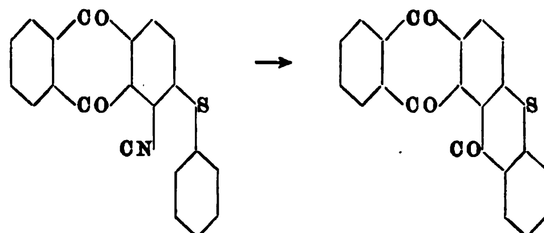


Eine Darstellung von Akridon aus Anthrachinonylisatin durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol wurde den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[3]) patentiert.

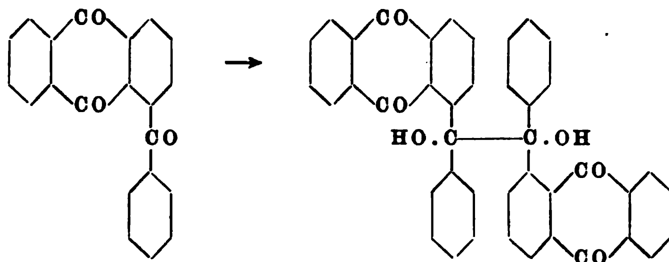


[1]) D. R.-P. Nr. 283724 vom 27. Nov. 1913. — [2]) D. R.-P. Nr. 287614 und 287615 vom 11. Juni 1914. — [3]) D. R.-P. Nr. 286095 vom 3. März 1914.

Im Vergleich zu den Akridonen sind die Thioxanthone und Xanthone der Akridonreihe sehr viel weniger intensiv gefärbt und zeigen in der Küpe nur eine geringe Verwandtschaft zur Faser. Für ihre Darstellung gab A. Schaarschmidt[1]) eine Modifikation der Ullmannschen Synthesen; statt der o-Karbonsäuren lassen sich deren Nitrile mit H_2SO_4 in einer Operation verseifen und zu Thioxanthonen usw. kondensieren:



Bemerkenswert ist bei diesen (gelben) Verbindungen die intensiv blaugrüne Färbung ihrer Küpe. Ebenfalls blaue Reduktionsprodukte wenig gefärbter Verbindungen beobachteten A. Schaarschmidt[2]) (und D. Irineu) bei der Einwirkung von Aluminium und H_2SO_4 auf α-Ben-



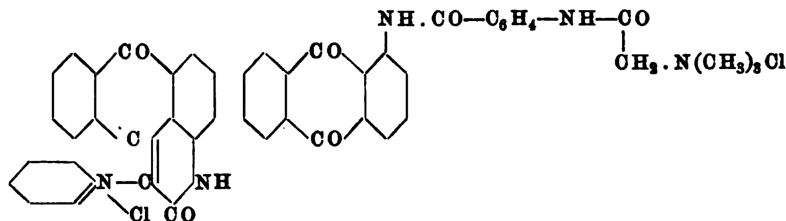
zoylanthrachinone, die sich leicht aus α-Anthrachinonkarbonsäurechlorid und Benzol usw. erhalten lassen. (Die isomeren β-Benzoylderivate geben keine gefärbten Reduktionsprodukte.) Ihnen scheinen pinakonartige Formeln zuzukommen.

Indanthrenfarbstoffe. Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning behandeln die Herstellung gechlorter Indanthrene[3]) durch Behandeln von Indanthren mit Thionyl- bzw. Schwefelchlorid und die Überführung von Indanthrenfarbstoffen in feine Verteilung[4]) durch Behandeln mit wenig H_2SO_4 bzw. Pyridin, Phenol usw. Auf

[1]) Liebigs Ann. 409, 59. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 831, 973; 49, 386. — [3]) D. R.-P. Nr. 287590 vom 31. Okt. 1913; Nr. 289279 vom 3. Januar 1914. — [4]) D. R.-P. Nr. 290521 vom 7. September 1913.

die eigentümliche Oxydationswirkung des Ätzkalis, das bei Anwesenheit von etwas Alkohol β-Aminoanthrachinon in Indanthren überführt, wurde schon hingewiesen. Vergleichbar damit ist die Wirkung von Ätzkali in Anilin, welches nach den Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) beim Kochen Benzanthron zu Dibenzanthron (Violanthren) oxydiert. Dieselbe Firma[2]) beschrieb violette Küpenfarbstoffe, die durch Kondensation von Aminodibenzanthron mit o-Chlorbenzaldehyd usw. erhalten werden.

Farbstoffe verschiedener Zusammensetzung. Basische Farbstoffe der Anthrachinonreihe sind bisher nicht dargestellt. Wie die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.[3]) fanden, besitzt eine Reihe von Derivaten mit externen, quaternären Ammonium- oder Pyridiniumgruppen genügende Beständigkeit, um als Farbstoffe verwendet zu werden, z. B. die gelben Produkte, deren Darstellung aus Chloracetylaminoanthrachinon und Pyridin usw. aus nachstehenden Formeln ersichtlich ist:



Durch Oxydation der Umsetzungsprodukte von α-Arylaminoanthrachinonen (mit besetzter p-Stellung) mit H_2SO_4 an der Luft erhielt dieselbe Firma[4]) olivgrüne Küpenfarbstoffe. Ein braungelber Küpenfarbstoff entsteht nach der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[5]) durch Einwirkung von Formaldehyd und Säure auf β-Aminoanthrachinon.

Schwefelfarbstoffe.

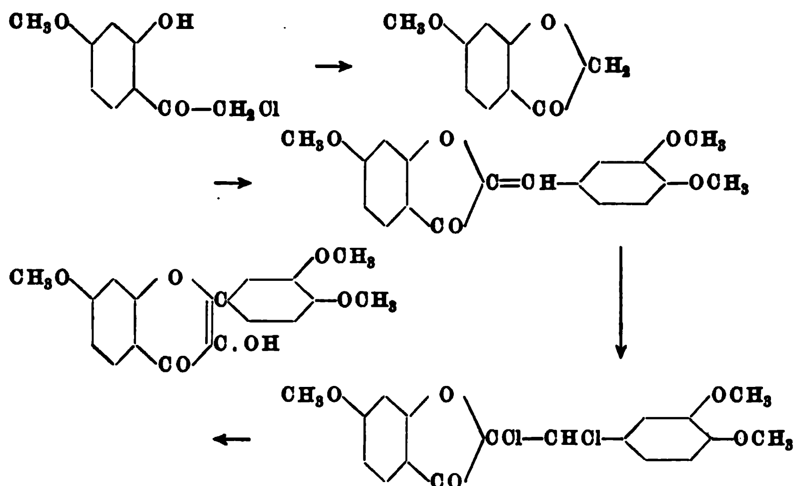
Der letzte technische Erfolg auf diesem Gebiete bestand in der Darstellung des Hydronblau[6]). Seitdem sind irgendwie bemerkenswerte Ergebnisse nicht mehr erzielt worden; es ist nicht gelungen, Farbstoffe aufzufinden, die sich hinsichtlich Echtheit mit Hydronblau vergleichen lassen, und auch die Zahl der neuen Patente ist eine äußerst geringe.

[1]) D. R.-P. Nr. 290079 vom 8. Sept. 1914. — [2]) D. R.-P. Nr. 284700 vom 28. Dezember 1913. — [3]) D. R.-P. Nr. 290984 vom 18. Januar 1914. — [4]) D. R.-P. Nr. 288824 vom 29. Januar 1914. — [5]) D. R.-P. Nr. 287907 vom 24. Juni 1913. — [6]) Dieses Jahrb. XX, S. 482 (1910); XXII, S. 503 (1912).

Bordeauxrote Schwefelfarbstoffe aus den Azinfarbstoffen aus Amino-oxy-p-sulfaminsäure und m-Oxydiphenylamin beschrieb H. Weil[1]). Bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf 1-Aminonaphtalin-4, 8-di-bzw. -4, 6, 8-trisulfosäure entstehen nach Kalle & Co.[2]) blaue Schwefelfarbstoffe bzw. deren Leukoverbindungen, die aber insofern von den typischen Schwefelfarbstoffen abweichen, als sie nur zum Färben von Wolle in saurem Bade geeignet sind.

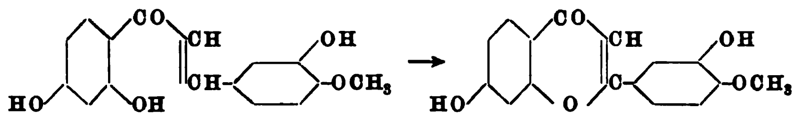
Natürliche Farbstoffe.

Eine von der bisherigen abweichende Synthese des (Trimethyl) Fisetins gelang K. v. Auwers und P. Pohl[3]) in folgenden Phasen:



Die letzte Operation (Einwirkung von Alkali auf das Dichloradditionsprodukt) bewirkt aber vorwiegend eine Abspaltung von Salzsäure, bevor der Kumaronring aufgespalten wird, so daß die Ausbeute an Fisetin eine minimale ist.

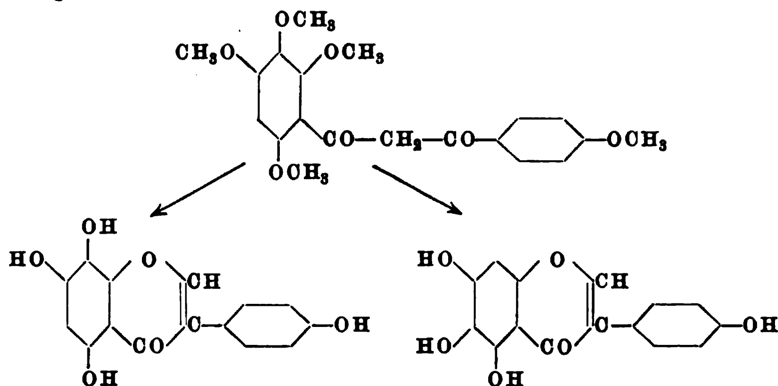
O. A. Oesterle und R. Kueny[4]) konnten die von Tutin aufgestellte Formel des Hesperetins,



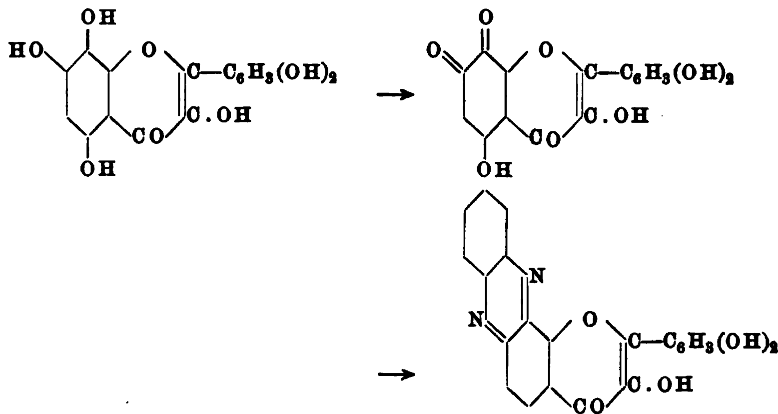
[1]) D. R.-P. Nr. 283875 vom 20. Juli 1913. — [2]) D. R.-P. Nr. 275449 vom 8. Juli 1913; Nr. 283727 vom 22. März 1914. — [3]) Ber. D. Chem. Ges. 48, 85. — [4]) Arch. pharm. 253, 383.

dadurch bestätigen, daß sie dasselbe (durch Addition von Brom an die Acetylverbindung usw.) in Luteolinmonomethyläther überführten, der mit dem bereits bekannten identifiziert wurde.

Von G. Bargellini und L. Monti[1]) liegen die Synthesen eines Penta- und eines Tetraoxyflavons vor (nach bekanntem Schema). Letzteres erwies sich als identisch mit dem natürlich vorkommenden Scutellarein, doch gestattet diese Synthese aus 2, 3, 4, 6-Tetramethoxyacetophenon und Anissäuremethylester noch keine Entscheidung über die beiden zulässigen Formeln:



A. G. Perkin und Ed. R. Watson[2]) stellten eine Reihe von Brom-, Nitro- und Aminoderivaten des Luteolins und Morins (durch Substitution der Methyläther) her und konstatierten einen nur geringen Einfluß der Substituenten auf die Nuance der Farbstoffe bzw. Färbungen.



[1]) Gazz. chim. 45, I, 64, 69. — [2]) Journ. Chem. Soc. 107, 198.

Oxyquercetin wurde von M. Nierenstein[1]) durch Oxydation in i-Querceton übergeführt, das sich wie ein o-Chinon verhält und mit o-Diaminen Azine liefert (s. die letzte Formel a. v. S.).

Auf eine nicht vollendet hinterlassene Untersuchung von C. Liebermann und G. Rühle[2]) über Azafrin, die keinerlei Aufklärungen über die Konstitution bringt, sei hier nur verwiesen.

Bedeuten die vorstehenden, an sich verdienstlichen Arbeiten doch keinen prinzipiellen Fortschritt in unserer Kenntnis der natürlichen Farbstoffe, so eröffnen die glänzenden Untersuchungen Willstätters über Blüten- und Beerenfarbstoffe, die jetzt ausführlich vorliegen[3]), ganz neue Perspektiven, deren Folgen für die gesamte Farbenchemie sich noch gar nicht übersehen lassen. Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre[4]) referiert.

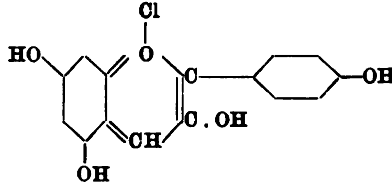
Obwohl auf die strukturchemischen Konsequenzen der Willstätterschen Arbeiten schon kurz hingewiesen wurde[5]), kann es sich Ref. nicht versagen, auf die experimentelle Seite dieser Untersuchungen, die jetzt in zusammenfassender Form an zugänglicher Stelle[6]) vorliegen, etwas näher einzugehen.

Die bisherigen Versuche auf diesem Gebiete scheiterten an der Schwierigkeit der Isolierung der Blütenfarbstoffe bzw. ihrer Reindarstellung. Die zumeist angewandte Methode, sie auf Grund ihrer schon früh erkannten sauren Eigenschaften als Bleisalze zu fällen, führte nicht zum Ziel. Erst die Erkenntnis, daß die Farbstoffe gleichzeitig auch basischer Natur sind und mit Säuren gut kristallisierende, beständige Salze liefern, gestattete, ein Verfahren auszuarbeiten, das in der Hauptsache darin besteht, die (getrockneten) zerkleinerten Blüten oder Fruchthüllen bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisessig oder salzsäurehaltigem (Methyl-)Alkohol zu extrahieren und die gelösten Farbsalze durch Zugabe von viel Äther zu fällen. Durch Wiederholung dieser Operationen, welche außergewöhnlich große Mengen Lösungsmittel erfordern (z. B. für 1,6 g Idäinchlorid aus 46 kg Preiselbeeren etwa 30 Liter Eisessig, 80 Liter Äther), lassen sich die meisten Begleitstoffe entfernen und die Verbindungen (ev. nach intermediärer Überführung in Pikrate) als salzsaure Salze aus Wasser (+ Salzsäure) schließlich rein und kristallisiert erhalten. Auf diesem Wege ohne Zersetzung isoliert, erwiesen sich die Anthocyanine durchgängig als Glukoside, die beim Erhitzen mit stärkerer Salzsäure in 1 bzw. 2 Mol. Glukose (Rhamnoglukose, Galaktose) und Anthocyanidine gespalten werden, die hierbei ebenfalls als Salzsäureverbindungen gewonnen werden.

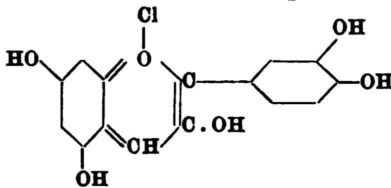
---

[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 869. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **49**, 1653. — [3]) Lieb. Ann. **408**, 1. — [4]) Dieses Jahrb. XXIV, S. 210 (1914). — [5]) Dieses Jahrb. XXIII, S. 529 (1913); XXIV, S. 208 (1914). — [6]) Liebigs Ann. **408**, 1.

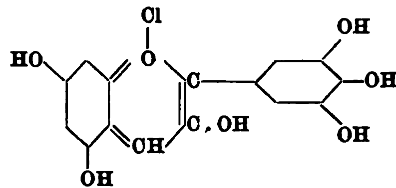
Die Untersuchung der Cyanidine aus bisher 14 verschiedenen Blüten und 6 Früchten ergab nun zunächst das überraschende Resultat, daß es sich hauptsächlich nur um drei verschiedene untereinander nahe verwandte Typen handelt, deren salzsauren Oxoniumsalzen die folgenden Formeln zukommen:



Pelargonidinchlorid, scharlachrot



Cyanidinchlorid, karminrot



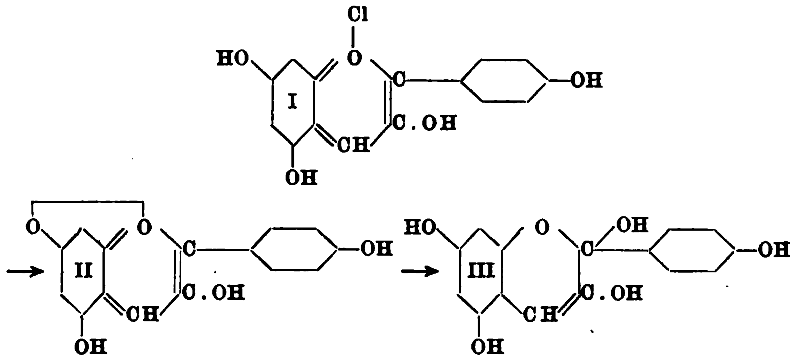
Delphinidinchlorid, bordeauxrot

wozu noch einige isomere Methyläther hinzukommen. So läßt sich der Farbstoff der wilden Malve, das Malvin, in Zucker und Malvidin spalten, das als der Dimethyläther des Delphinidins (aus Rittersporn) aufzufassen ist. Isomer damit ist Önidin aus Weinbeeren.

Mit diesen Verbindungen scheint nun im wesentlichen die Natur die bunte Mannigfaltigkeit und Farbenpracht der Blüten und Früchte hervorzurufen, von der zarten Aprikosenfarbe der Gartenrose über den purpurscharlachfarbenen Mohn, die blaue Kornblume bis zum tiefen Braun des Goldlacks und des Stiefmütterchens und dem Schwarzblau der Pflaume und Heidelbeere, obwohl die Nuancen der verschiedenen Salze der Anthocyane mit (in der Pflanze wohl organischen) Säuren nicht prinzipiell verschieden sind und nur durch die zunehmende Zahl der Hydroxylgruppen etwas vertieft werden (siehe oben). Aber es kommt hierfür noch eine andere Eigenschaft dieser Farbstoffe in Betracht; sie geben, wie bekannt, auch mit Alkalien Salze, die ganz abweichend gefärbt sind. Zwischen beiden Salzreihen existieren ferner neutrale Farbstoffe mit vermutlich betainartiger Bindung des Oxoniumsauerstoffs mit einer Hydroxylgruppe, denen ebenfalls eine charakteristische Färbung zukommt. So liegt in der Kornblume das blaue Alkalisalz desselben Anthocyanins vor, das als rotes Säuresalz die rote Farbe der Rose, der Dahlie, verschiedener Pelargonien bedingt. Die violette Blüte des Ritterspornes enthält Delphinin in neutraler Form, in

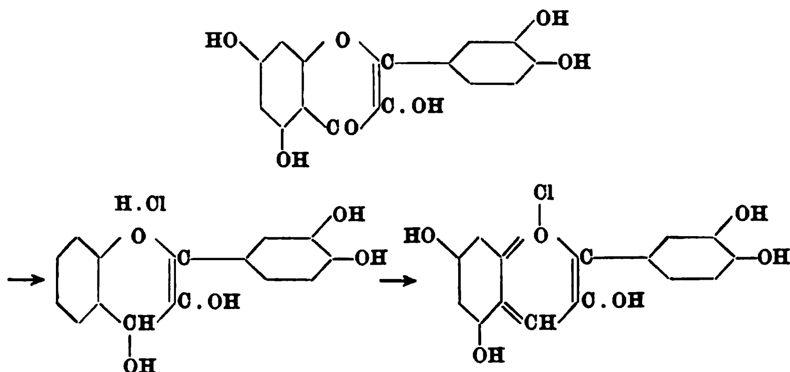
der Scharlachpelargonie kommt das Pelargonin als weinsaures Salz vor, die Blütenfarbe wird von der Reaktion des Zellsaftes abhängig sein und mit ihr variiert werden können.

Endlich spielt noch ein weiteres Verhalten der Anthocyanine beim Zustandekommen der Färbung mit; die Oxoniumsalze gehen über die Oxoniumbetaine II mehr oder weniger leicht unter Wasseraufnahme in farblose Isomere über, deren Konstitution noch nicht ganz feststeht, vielleicht:



Die Alkalisalze dieser farblosen karbinolartigen Verbindungen sind aber intensiv gelb gefärbt und können in gleicher Richtung zur Nuancierung der Blütenfarbe beitragen, wie die schon früher in manchen Blüten nachgewiesenen Farbstoffe der Flavon- und Karotingruppe.

Auf die nahen verwandtschaftlichen Beziehungen, die die Oxoniumgruppe der Anthocyanine einerseits mit den Flavonen andererseits mit den synthetischen Pyryliumverbindungen verbindet, deren Kenntnis wir den Untersuchungen H. Deckers verdanken, wurde schon hin-



gewiesen. Beide Beziehungen legen Versuche zu ihrer Synthese nahe, die nach einer kurzen Anmerkung Willstätters [1]) für das Pelargonidin wie für das Cyanidin zu dem erwarteten Resultat geführt haben. Einzelheiten fehlen noch, aber die Mitteilung, daß es gelungen sei, das Quercetin durch Reduktion in Cyanidin überzuführen (s. die letzte Formel a. v. S.), beseitigt jeden etwaigen Zweifel an dem Treffenden der aufgestellten Strukturformeln, die schon durch die glatte Alkalispaltung der Cyanidine außerordentlich wahrscheinlich gemacht werden konnten.

Ein neues großes Gebiet der Chemie der Pflanzenfarbstoffe ist durch diese Arbeiten aufgeklärt, die stets ein glänzendes Vorbild bleiben werden, nicht nur infolge der erstaunlich schnellen und exakten Bewältigung der experimentellen Schwierigkeiten, noch mehr durch die Sicherheit, mit der aus den experimentellen Ergebnissen theoretische Folgerungen gezogen werden konnten, deren Konsequenzen nach den verschiedensten Richtungen hin sich noch kaum übersehen lassen.

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 47, 2883.

Chemische Technologie der Gespinstfasern.

Von

Adolf Lehne.

Biographisches. Am 23. März 1915 verschied im 62. Lebensjahre Otto N. Witt, Geh. Regierungsrat, Professor an der Technischen Hochschule in Charlottenburg, einer der erfolgreichsten Forscher auf dem Gebiete der Chemischen Technologie der Gespinstfasern. Nach bestandener Reifeprüfung an der Züricher Industrieschule (1871) arbeitete er zwei Jahre im chemischen Laboratorium des dortigen Polytechnikums unter dem vorzüglichen Technologen Emil Kopp, dann kurze Zeit als Analytiker in der Eisenhütte „Vulkan" in Duisburg. Als Chemiker der Kattundruckerei von Schiesser in Hardt bei Zürich hatte er 1874 Gelegenheit, sich mit der Anwendung der Farbstoffe vertraut zu machen, doch setzte er bald seine wissenschaftlichen Studien fort und promovierte 1875 in Zürich. 1875—1879 war er Chemiker bei Williams, Thomas & Dower in Brentfort bei London, 1879 kurze Zeit bei Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M., 1880—1882 arbeitete er in dem Laboratorium der Chemieschule in Mülhausen bei seinem Freund und Schwager E. Noelting. Von 1882—1885 war er in leitender Stellung im Verein Chemischer Fabriken in Waldhof bei Mannheim; 1885 bekam er einen Lehrauftrag an der Technischen Hochschule in Charlottenburg, von 1894 ab bekleidete er daselbst die ordentliche Professur der Chemischen Technologie. Witt hatte eine sehr vielseitige Bildung, er war auch ein sehr tüchtiger Botaniker und Keramiker und leistete Vorzügliches auf dem Gebiete der Photographie. Doch liegen die Haupterfolge seines Lebenswerkes auf dem Gebiete der Teerfarbenindustrie und der Faserveredlung. Hier möge nur erinnert werden an seine Entdeckung des heute noch viel benutzten Chrysoidins

(1876), an seine Untersuchung des Indulins (1883) und an seine geradezu epochemachende Abhandlung „Zur Kenntnis des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen“ [1]). Seine lichtvollen Aufklärungen über die Ursachen der Färbung und über das Färbevermögen, seine Kennzeichnung der chromophoren, chromogenen und auxochromen Gruppen sind im wesentlichen noch heute maßgebend. Seine Theorie hat sich in der Praxis trefflich bewährt.

Bei dem Studium der viel umstrittenen schwierigen Frage, ob das Färben der Textilfaser auf chemische oder mechanische Vorgänge zurückzuführen ist, gewann Witt eine neue eigenartige Auffassung; er sah die Färbung als eine feste, starre Lösung des Farbstoffs in der Gespinstfaser an (Färberztg. 1890, S. 1). Diese Erklärung fand allerdings nicht den von ihm erwarteten Anklang. Anhänger einer rein mechanischen oder rein chemischen Färbetheorie dürften heute nicht mehr viele vorhanden sein. Vielmehr ist die Ansicht weit überwiegend, daß von Fall zu Fall chemische oder physikalische oder häufig ein Zusammenwirken chemischer und physikalischer Vorgänge die Verbindung der Farbstoffe mit der Textilfaser bewirken.

Witts großes Handbuch, „Chemische Technologie der Gespinstfasern“ [2]), enthält viele vortreffliche Abhandlungen, doch läßt es infolge seines auf 22 Jahre verteilten Erscheinens in Lieferungen (1888—1910) die einheitliche, gleichwertige Bearbeitung des Stoffes vermissen. Wie alle Veröffentlichungen Witts ist auch dieses Werk durch eine feine und klare Darstellungsweise ausgezeichnet.

Am 11. Juni 1915 verstarb in Basel der durch vielseitige Arbeiten bekannte Kolorist Henri Schmid. Geboren am 13. Juni 1854 zu Glarus, studierte er am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich und war daselbst 1874—1876 Assistent von Emil Kopp, darauf von 1876—1879 Professor an der Chemieschule in Mülhausen. In der Folge bekleidete er nacheinander eine Reihe technischer Stellungen in Druckereien, Färbereien usw. in Frankreich, Deutschland, Rußland, Italien; 1884—1885 in der Farbenfabrik von Durand & Huguenin in Basel. 1898 übernahm er eine Direktorstelle in den Fabriken chemischer Produkte von Thann in Mülhausen. Schmid veröffentlichte zahlreiche Arbeiten über Anilinschwarz. Unter seinen sonstigen Publikationen sind besonders zu nennen: eine größere Arbeit über Anwendung der Hydrosulfite in der Druckerei; über das Ätzen von Chrombeizefarbstoffen mit Chloraten; über das Ätzen des fertigen Paranitroanilinrot; über die Geschichte des Türkischrotöls; neue echte, auf dem Gewebe hervorgebrachte Oxydationsfarben.

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 9, 522—527 (1876). — [2]) Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1910.

Fachliteratur. Die im Jahre 1892 erschienene Praxis der Färberei (III. Teil) von J. Herzfeld hat Dr. Berthold Wuth vollständig neu bearbeitet[1]. Infolge der leicht verständlichen, übersichtlichen Beschreibung des großen Gebietes erscheint das Buch sehr geeignet für Unterrichtszwecke.

Besondere Beachtung verdient der III. Band des Ergänzungswerks zu Muspratts Handbuch der Technischen Chemie[2]. Er ist von A. Binz herausgegeben und umfaßt die „Chemische Technologie organischer Industriezweige“. E. Heuser hat in dem Kapitel „Zellulose“ alle neueren Arbeiten über diese, ihr chemisches Verhalten, ihre Derivate und deren Verwendung berücksichtigt. — P. Krais berichtet über die „Bewertung, Prüfung, Erkennung und über die Echtheitseigenschaften der Teerfarbstoffe“. Die Vorschläge der Echtheitskommission des Vereins Deutscher Chemiker[3] werden besonders gewürdigt. Es ist zu erwarten, daß die auf Grund sorgfältiger, eingehender Ausarbeitung vorgeschlagenen einheitlichen Methoden für die Prüfung von Färbungen auf ihre Echtheit gegen die vornehmlich in Betracht kommenden Einwirkungen von Licht (Witterung), Wäsche, Bleiche usw. allgemeine Beachtung und Aufnahme finden werden. Der Aufstellung von Echtheitsgraden sind Färbungen bekannter Herstellung zugrunde gelegt. Die Einführung guter, echter Farbstoffe würde durch Annahme der Vorschläge erheblich gefördert und das kaufende Publikum unecht gefärbte Stoffe zurückweisen, wenn es in geeigneter Weise immer wieder darüber aufgeklärt wird, daß es ebenso schöne, aber echte oder wenigstens erheblich echtere Färbungen verlangen kann.

Gespinstfasern.

Wolle. Kurt Gebhard[4] bejaht in Übereinstimmung mit W. Suida und im Gegensatz zu A. Kaun[5] die Frage, ob in der Wolle eine Amidogruppe vorhanden ist. Er hat auf Phenylglycin und Anthranilsäure, andererseits auf Wolle salpetrige Säure sowie Essigsäureanhydrid einwirken lassen. Auf Grund dieser Versuche vertritt er die Ansicht, daß in der Wolle Anthranilsäure oder noch wahrscheinlicher Anthranoylanthranilsäure vorhanden ist. Letztere Säure besitzt die ganz ohne Analogie darstehende besondere Eigenschaft, die auch für die Wolle charakteristisch ist, daß beim Diazotieren ein Triazon entsteht, welches in verdünnter salzsaurer Lösung mit β-Naphtol kuppelt. Auch die Acetylierung, die Reaktion mit Aldehyden, die Oxydation, die Ein-

---

[1] Berlin, Verlag von M. Krayn, 1916. — [2] Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1915. — [3] Z. angew. Ch. **27**, 57 ff.; Färberztg. 1914, S. 45, 69; Chem.-Ztg. 1914. — [4] Färberztg. 1914, S. 279. — [5] Ibid., S. 73.

wirkung von Bisulfit, die Salzbildung, Esterifizierung, sowie die Kondensation mit Brenztraubensäure und Harnstoff sollen für das Vorhandensein von Anthranoylanthranilsäure in der Wolle sprechen. — Färbungen auf acetylierter Wolle sind nach dem Verf. licht- und waschecht. Auch hier wird wie immer die Aufklärung der Konstitution und die wissenschaftliche Vertiefung die Praxis befruchten.

Seide. Die Bemühungen, die Beschwerung der Seide wenigstens in bescheidenen Grenzen zu halten, haben noch keine nennenswerten Erfolge erzielt. E. Aumann[1]) macht gegenüber Vorschlägen von E. Ristenpart geltend, die Beschwerung sei nicht völlig entbehrlich, weil unerschwerte Gewebe nicht nur zu teuer seien, sondern auch „zu wenig Halt geben für Blusen und Kleider beim Waschen".

Der Zerfall hochbeschwerter Seide, das sogenannte Mürbewerden, bildet einen großen Übelstand. Eine Zusammenstellung der vorgeschlagenen, zum Teil geschützten Verfahren zur Beseitigung oder Verminderung des Übelstandes findet sich Färberztg. 1916, S. 64 und 80.

E. O. Sommerfeld hat ebenda 1914, S. 171 über die Bedeutung der durch Licht und Luft sehr beschleunigten hydrolytischen Spaltungen bei dem Beizen und Färben der Seide berichtet.

Über die chemischen Vorgänge, welche bei der viel benutzten Beschwerung der Seide mit Stannichlorid eine wesentliche Rolle spielen, haben Fr. Fichte und Emil Müller (Färberztg. 1915, S. 253, 274 und 289) eingehende Versuche angestellt. Sie nehmen eine echte chemische Verbindung zwischen Seide und Stannichlorid an. Das in Wasser unlösliche Polypeptid Fibroin und die daraus aufgebaute Seidenfaser addieren aus wässeriger oder benzolischer Lösung Stannichlorid. Bei der Hydrolyse wird das Chlor schrittweise durch Hydroxyl ersetzt, die Verbindung zwischen Fibroin und Stannichlorid gelockert und die Seidefaser mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder hergestellt. Sie ist aber durchdrungen von einem durchsichtigen, farblosen, gallertartigen Niederschlag von Zinnsäure, der sich von der Faser nicht mehr trennt. Der Vorgang läßt sich wenigstens theoretisch beliebig oft wiederholen und so die Beschwerung stark erhöhen, indem das Fibroin zunächst wieder das Additionsprodukt gibt, das bei der Hydrolyse unter Zinnsäureabspaltung wieder zerfällt. Mit der näheren Untersuchung der üblichen nachfolgenden Phosphatbeschwerung sind die Verf. noch beschäftigt. Sie haben bereits unter anderem festgestellt, daß die Aufnahme von Natriumphosphat durch Zinnsäuregel als Adsorption verläuft, und daß die Phosphorsäure und die löslichen Phosphate mit besonderer Vorliebe adsorbiert werden.

---

[1]) Färberztg. 1916, S. 25.

Für die Seidefärbereien ist die Frage von einschneidender Bedeutung, wie lange ihnen noch im Hinblick auf die durch den Kriegszustand abgeschnittene Zufuhr ausreichende Mengen von Blauholz, Katechu, Kastanienextrakt und andere Gerbstoffe zur Verfügung stehen. Diese werden bekanntlich in bedeutenden Mengen besonders zum Schwarzfärben der Seide benötigt und sind durch einheimische Farb- und Gerbstoffe nicht zu ersetzen. Auch der Mangel an Seife, deren Preis seit Beginn des Krieges nahezu auf das Fünffache gestiegen ist, macht sich störend bemerklich. Trotzdem sind nach sachverständiger Auskunft aus Crefeld und anderen Orten die Seidefärbereien bisher noch gut beschäftigt.

Kunstseide. Die zunehmende Bedeutung der Kunstseide, im besonderen der Viskoseseide, bekunden zahlreiche Veröffentlichungen und Patente, welche sich auf die Herstellung, Prüfung und Verwendung der Kunstseide beziehen. Eine sehr sorgfältige Zusammenstellung der Fortschritte auf diesem Gebiete verdanken wir W. Massot[1]). Die Kunstseide verdrängt die Naturseide vornehmlich bei solchen Waren, wo ihr höherer Glanz und billigerer Preis ausschlaggebend sind und die geringere Haltbarkeit nicht hinderlich ist. Viel verwendet wird sie beispielsweise für Bänder, Litzen und andere Besatzartikel; auch die Lederwaren- und Papierverarbeitungsindustrie benutzen Kunstseide mit Vorliebe, besonders in Form von Atlas, der auf baumwollener Unterlage gewebt ist.

Die Beseitigung der für manche Zwecke, z. B. Strümpfe, störenden Härte und Steifigkeit gelingt nach einem einfachen, J. H. E. Friedel geschützten Verfahren[2]) (Eintauchen in Wasser und sehr rasches Verdampfen desselben).

Nach Kertesz betrug die Einfuhr nach Deutschland von aus Nitrozellulose hergestellter Kunstseide in den Jahren 1910—1913 die hohe Summe von 86,7 Mill. Mark auf Kosten der einheimischen Fabriken, deren Wettbewerb durch den hohen, erst zu spät herabgesetzten Preis des Alkohols sehr erschwert war.

A. Kertesz[3]) hat im Verein der deutschen Textilveredlungsindustrie in Düsseldorf einen sehr beachtenswerten Vortrag über die „Einwirkung des Krieges auf die Textilindustrie" gehalten. Nach seinen Feststellungen betrug die Zahl der in der deutschen Textilindustrie beschäftigten Arbeiter im Jahre 1913: 840000 = 13,8 Proz. aller Betriebsarbeiter. Am Gesamthandel Deutschlands ist die Textilindustrie mit 15 Proz. beteiligt; sie steht an erster Stelle, die Beteiligung der Teerfarbenindustrie beträgt nur 0,86 Proz. Die finanziellen Ergebnisse

[1]) Z. angew. Ch. 1915, I, S. 49 ff. — [2]) Franz. Pat. 463160. — [3]) Färberztg. 1915, S. 113, 129, 149.

der Textilindustrie sind dagegen nicht besonders günstig; von den Aktiengesellschaften ergaben 1911/12 26,6 Proz. keine Dividende, nur 19,3 Proz. über 10 Proz., während bei der chemischen Industrie 66 Proz. über 10 Proz. Dividende erbrachten. Da die deutsche Textilindustrie ihre wichtigen Rohstoffe, Baumwolle, Seide, Wolle, Flachs und Jute — im Jahre 1913 für etwa 1400 Mill. Mark — einführen muß, und während des Krieges die Einfuhr nahezu vollständig unterbunden ist, so sind mit dieser Feststellung die besonderen Schwierigkeiten der Textilindustrie ohne weiteres gekennzeichnet. In England umfaßt die Textilindustrie etwa den vierten Teil der gesamten Industrie und des Handels; durch seine Kolonien erhält es die Rohstoffe und hat große Absatzgebiete. Der Wettbewerb Deutschlands ist ein schwieriger und ist bisher nur möglich gewesen auf Grund seiner unermüdlichen, erfolgreichen Bemühungen, billigen Ausgangsstoffen durch Veredlung (Mercerisation usw.) einen höheren Wert zu verleihen und die Herstellung durch vorteilhafte Apparatur auf jedem Verarbeitungsgebiet zu vereinfachen, um so Ersparnisse an Arbeitskräften und Zeit zu erzielen.

Ein Vergleich der bedeutendsten Textilindustrien der Welt, der amerikanischen, englischen und deutschen gibt folgendes Bild:

Die Baumwollproduktion der Welt berechnet sich für 1912/13 auf 5419540 t im Gesamtwert von etwa $5^1/_2$ Milliarden Mark. Am Verbrauch ist

Deutschland	beteiligt	mit	etwa	12	Proz.,
England	„	„	„	20	„
Amerika	„	„	„	22	„

Die Wollproduktion der Welt ist mit 1260000 t im Wert von 2500—3000 Mill. Mark zu veranschlagen, wovon Deutschland und Amerika je etwa 17 Proz., England etwa 26 Proz. verarbeiten.

Die Seideproduktion der Welt betrug 1913 27050 t im Wert von etwa 1000 Mill. Mark.

Die Flachsproduktion der Welt betrug 1911 etwa 642150 t im Wert von etwa 500 Mill. Mark; mehr als 80 Proz. werden von Rußland geliefert. Deutschland verarbeitet etwa 15 Proz. der gesamten Flachsernte.

Die Juteproduktion der Welt (Indien) betrug 1912 etwa 1920000 t im Wert von etwa 1150 Mill. Mark. Deutschland verarbeitet etwa 8,5 Proz. der Produktion.

Die britische Textilindustrie hat durch den Kriegszustand sehr gelitten. Beispielsweise wurden im Jahre 1915 nur 4,7 Milliarden Meter Baumwollstoff statt 7 Milliarden Meter im Jahre 1913 ausgeführt. Im besondern ist die Ausfuhr nach dem Hauptabsatzgebiet Indien sehr stark zurückgegangen [1]).

[1]) Economist, 22. Januar 1916.

Der Wert der Ausfuhr aller Baumwollfabrikate ist von etwa 2,5 Milliarden Mark im Jahre 1913 auf etwa 2,06 Milliarden Mark im Jahre 1914 und auf etwa 1,71 Milliarden Mark im Jahre 1915 gesunken. Neben der Frachtverteuerung und dem Arbeitermangel ist eine der Hauptursachen in dem Mangel an guten Farbstoffen zu suchen [1]). Die Japaner, deren Textilindustrie ebenso wie die einheimische indische in der Kriegszeit einen hohen Aufschwung genommen hat, sind mit der britischen Textilindustrie in einen scharfen Wettbewerb eingetreten, dessen Folgen diese auch nach Friedensschluß zu verspüren haben wird.

Als Ersatz der Jute, der auch nach dem Kriege seine Bedeutung behalten wird, hat sich die Textilose zur Herstellung von Sack- und Packstoffen u. dgl. sehr gut eingeführt. Sie wird hergestellt, indem Papier behufs Erhöhung der Haltbarkeit mit Baumwollvlies belegt, in nassem Zustande in Streifen zerschnitten und auf Tellerspinnmaschinen zu Fäden gedreht wird. Die beiden geeignetsten Tellerspinnmaschinen sind durch Patente der Kunstweberei Claviez in Adorf (Vogtland) bzw. der Firma Carl Hamel Aktiengesellschaft in Schönau bei Chemnitz geschützt. Zwei deutsche Fabriken sollen bereits täglich 20000 Säcke aus Textilose liefern. Ein eingehender Bericht über diesen neuen Textilstoff von volkswirtschaftlicher Bedeutung ist von A. Günther erstattet [2]).

Färberei.

Die Schilderung, wie der Kriegszustand auf die Färberei in ihren verschiedenen Zweigen eingewirkt hat, wird erst später möglich sein, wenn zuverlässige Einzelberichte von Sachverständigen erstattet werden dürfen. Der Krieg hat auch hier eine große Reihe von vereinfachten, abgeänderten Verfahren ins Leben gerufen und viele ältere Verfahren wieder zu Ehren gebracht. Die Färberei muß wie die gesamte Industrie sich ohne Unterlaß mit der Frage beschäftigen: Was kann ich mit den mir heute noch zur Verfügung stehenden Stoffen anfangen, wie kann ich sie auf meinen verschiedenen Arbeitsgebieten verwerten an Stelle der bisher benutzten Stoffe, die nicht mehr in ausreichender Menge oder zu einem erträglichen Preise zu erhalten sind? Die Färbereien wie die Zeugdruckereien sollen sich bisher leidlich mit der Notlage abgefunden und in gewandter Weise den Verhältnissen angepaßt haben.

Pelzfärberei. Die Verfahren der Pelzfärber wurden von diesen lange Zeit streng geheim gehalten. Die wenigen bekannt gewordenen Vorschriften bekundeten, daß das Färben in rein empirischer Weise von

[1]) Nach Daily Citizen VIII, 1914 arbeiten in Nottingham 25000 Arbeiter täglich nur eine Stunde und in Birmingham stehen große Fabriken gänzlich still. — [2]) Leipz. Monatsschr. f. Text.-Ind. 1916, S. 3.

chemisch ungebildeten Färbemeistern ausgeübt wurde. Dies trifft heute der Regel nach nicht mehr zu, wie ein sehr sachverständiger Vortrag[1]) über das Zurichten und Färben der Pelze beweist, den Dr. Friedrich König im Bezirksverein Sachsen-Thüringen des Vereins deutscher Chemiker gehalten hat. Gebührend hervorgehoben wird die zunehmende Bedeutung der auf dem Haar entwickelten Färbungen, Anilinschwarz (vornehmlich für Sealfarbe), die Ursol- und Nakofarben (p-Phenylendiamin, p-Amidophenol usw.), besonders für braune und graue Töne. Die bahnbrechenden ersten Patente von E. Erdmann erschienen bekanntlich 1888.

Völlig unvergrünliches Anilinschwarz[2]) wird von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron gewonnen, indem die in üblicher Weise mit den Chloraten des Anilins und seiner Homologen imprägnierte Form unmittelbar zu einem tiefen vollen Schwarz, und zwar bei einer erheblich höheren Temperatur als bisher, nämlich bei 90—100°, trocken oxydiert wird. Die sonst gebräuchliche Nachbehandlung im Oxydationsbad unterbleibt. Das gebildete Schwarz soll sich von dem bisher bekannten Anilinschwarz chemisch unterscheiden.

Zum Chromieren von Anilinschwarzfärbungen[3]) empfiehlt J. P. Bemberg, A.-G., Barmen-Rittershausen, die mit der Chromierflotte getränkten ausgepreßten Gewebe noch einen Luftgang durchlaufen zu lassen und im Bedarfsfall die ganze Behandlungsfolge zu wiederholen. Eine geeignete Vorrichtung bildet den Gegenstand eines zweiten Patentanspruchs. Das Verfahren soll rasch zu sehr echtem Schwarz führen.

Über das Färben verschiedener Effektgarne erstattete Georg Schneider einen eingehenden Bericht[4]). Für die Effektwaren werden die „Effekte", stark hervorleuchtende Farbtöne, im Strang gefärbt, oder sie werden durch das Färben im Stück erzeugt. Im ersten Falle werden die Garne besonders behandelt, damit sie beim späteren Überfärben im Stück die Farbe nicht annehmen, im anderen Falle müssen Farbstoffe zum Überfärben gewählt werden, welche die Effekte möglichst wenig verändern. Eine dritte Methode besteht darin, die Effekte durch Aufdrucken von Ätzen auf der gefärbten Stückware zu erzeugen. Wegen der näheren Angaben muß auf die Originalmitteilung verwiesen werden.

Eine Klotzmaschine zum Breitfärben von Geweben mit reduzierten Küpenflotten und anderen stark schäumenden Färbeflüssigkeiten hat Adolf Zingg in Fratte di Salerno durch D. R.-P. Nr. 266289 sich schützen lassen. Die von der Zittauer Maschinenfabrik und

[1]) Z. angew. Ch. 1915, I, S. 529. — [2]) D. R.-P. Nr. 285955 vom 13. Dezember 1913 ab. — [3]) D. R.-P. Nr. 284887 vom 23. September 1913 ab. — [4]) Österr. Wollen- u. Leinen-Ind. 1914, S. 361.

Eisengießerei, A.-G., gelieferte Maschine ist so konstruiert, daß der auf der Küpenflotte sich bildende Schaum an der Ablagerung auf dem zwischen den Quetschwalzen aus dem Farbbad austretenden Gewebe verhindert wird. Die Schaumbildung hatte bis jetzt bei dem Klotzen gefärbter und bedruckter echtfarbiger Hemdenstoffe Fleckenbildung verursacht.

Sehr übersichtliche Berichte über die Fortschritte auf dem Gebiete der Wollenechtfärberei bzw. auf dem Gebiete der Baumwollfärberei hat Österreichs Wollen- und Leinenindustrie 1914, S. 63 bzw. S. 110 ff. gebracht.

Zeugdruck.

Dank unserer hochentwickelten Farbenindustrie hatten die deutschen Zeugdruckereien nicht mit dem in fast allen anderen Ländern seit Kriegsausbruch stark fühlbaren Mangel an Farbstoffen zu leiden. Doch wurde die gesamte Fabrikation durch den Mangel an wichtigen Hilfsstoffen, im besondern an Verdickungs- und Appreturmitteln, ferner durch das allgemeine Spinnverbot im August 1915 und die Beschränkung feiner Gespinste in einschneidender Weise beeinflußt. Im Auslande, wie z. B. in Nord-Amerika, Dänemark und Italien, mußten die Koloristen vielfach auf längst beiseite gelegte Vorschriften zurückgreifen und sich bemühen, die fehlenden Teerfarbstoffe durch Blauholz, Querzitronextrakt, Gelbholz und andere Naturprodukte mehr schlecht wie recht zu ersetzen. Sehr beweglich und lehrreich ist die Schilderung dieses Notstandes eines italienischen Zeugdruckers in den Jahren 1914 und 1915, die wir G. Tagliani[1]) verdanken.

Ein einfaches zweckmäßiges Verfahren zur Beseitigung der Mißstände, die sich bisher bei dem Bedrucken mittels Viskose geltend machten, ist der Calico Printers Association Ld. und Emile Auguste Fourneaux in Manchester geschützt[2]). Frisch hergestellte Viskoselösung ist ein gutes Ersatzmittel für Albumin zum Aufdruck von sogenannten Körperfarben, z. B. im Glimmerdruck; doch polymerisiert die Lösung leicht, wenn sie nicht einen Überschuß an Alkali enthält. Dieses greift aber beim späteren Dämpfen die Gewebe stark an. Nach dem neuen Verfahren wird das Gewebe vor dem Bedrucken mit einem alkalibindenden Stoff, z. B. einer 4proz. Lösung von Ammoniumsulfat, geklotzt.

Neue Ätzen auf Indigo mit Hilfe von Bromverbindungen bilden den Gegenstand der versiegelten Schreiben 714, 715 und 1780,

---

1) Färberztg. 1916, S. 53. — 2) Brit. Pat. 15080/1912, veröffentlicht 27. Februar 1913.

die M. Freiberger am 19. Dezember 1892 und 11. November 1907 bei der Industriellen Gesellschaft von Mülhausen niedergelegt hatte; sie sind Ende 1913 geöffnet und im Sitzungsbericht der Gesellschaft vom Dezember 1913 veröffentlicht. Dort finden sich sehr genaue Angaben über die Ausführung und die Vorzüge des Verfahrens; nach diesem sollen seit 1887 150000000 m küpenblauer Gewebe geätzt worden sein.

Über die Vorzüge und die Ausführung der Links-Rakelappretur berichtet an der Hand von Apparatskizzen Dr. Oskar Diehl[1]). Die Links-Rakelappretur ist stark zurückgedrängt worden durch die Vollappretur (zwischen den Walzen), obwohl diese in sehr vielen Fällen eine erhebliche Trübung der Farben und Herabsetzung des Marktwertes der Ware zur Folge hat, Übelstände, die bei der Links-Rakelappretur nicht eintreten.

E. Schmidt und B. Gabler in Lodz haben den Einfluß einzelner gebräuchlicher Appreturmittel auf die Lichtechtheit von Baumwollfärbungen untersucht[2]). Nach ihren Feststellungen wirken alkalische Appreturmittel stets nachteilig auf die Lichtechtheit, wogegen diese durch dextrinhaltige Appreturmassen günstig beeinflußt werden soll. Beispielsweise sollen dadurch Färbungen mit den bekanntlich wenig lichtbeständigen braunen Schwefelfarbstoffen „eine relativ bessere Lichtechtheit" erhalten.

Echte braune bis graue Drucke werden erzielt nach einem den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. geschützten Verfahren[3]). Ätzalkalische Lösungen von Aminonaphtolen werden vorteilhaft unter Zusatz von Formaldehyd oder von Aceton oder Alkohol mit entsprechendem Verdickungsmittel aufgedruckt und nach dem Trocknen durch längeres Verhängen oder Dämpfen die Farbe entwickelt.

Nur geschichtlichen Wert hat eine Mitteilung von M. Natalis[4]) über die Herstellung des Krappextraktes Meissonier, der nach einem von Schützenberger ausgearbeiteten Verfahren in den Jahren 1867—1893 fabrikmäßig gewonnen wurde. Die Krappfarbstoffe werden durch Extraktion von Garankin mit heißem Benzin gelöst; der beim Erkalten sich abscheidende pulverige, zum Teil kristallinische Niederschlag wird durch Auflösen in Schwefelsäure und Ausfällung mit Wasser gereinigt.

---

[1]) Färberztg. 1914, S. 95. — [2]) Ebenda, S. 153. — [3]) D. R.-P. Nr. 271 252 (Kl. 8n), patentiert vom 24. Januar 1913. — [4]) Berichte der Industr. Gesellsch. von Mülhausen 1914, S. 39.

Photographie.

Von

J. M. Eder und **E. Valenta.**

Photochemische Reaktionen.

F. Weigert und H. Böhm[1]) studierten die photochemische Reaktion in Gemischen von Ozon und Wasserstoff. Im Dunklen tritt zwischen Ozon und Wasserstoff keine merkliche Reaktion ein, bei Bestrahlung verlaufen die beiden Vorgänge:



$$\text{I. } 2\,O_3 = 3\,O_2 \quad \text{und} \quad \text{II. } H_2 + O_3 = H_2O + O_2$$

nebeneinander.

Bei großem H-Überschuß überwiegt II., bei großem O_3-Überschuß I. Im ersteren Falle ist die Ordnung größer als 1, im letzteren Falle kleiner als 1.

Bezüglich der Zersetzung von Chlorwasser am Lichte fand J. Milbauer[2]), daß von einer größeren Anzahl von Stoffen, deren Einfluß auf den Verlauf der Reaktion geprüft wurde, nur Brom einen positiven Katalysator darstelle.

Die Zersetzung geht nach Harry Dawson[3]) in der Weise vor sich, daß Chlor in seinen wässerigen Lösungen entsprechend der Gleichung $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H + Cl + HClO$ gespalten enthalten ist, auf welchen reversiblen Vorgang das Licht nicht wirkt, wohl aber wirkt es katalytisch beschleunigend auf den irreversiblen Vorgang:



$$2\,HClO \longrightarrow 2\,H' + 2\,Cl' + O_2.$$

A. Benrath[4]) stellte Untersuchungen über die photochemischen Reaktionen von Verbindungen seltener Elemente an. Thallochlorid unter Wasser wird wahrscheinlich unter Bildung von Thalliumsesquichlorid und Metallabscheidung zersetzt:



$$6\,TlCl \longrightarrow TlCl_3 \,.\, 3\,TlCl + 2\,Tl.$$

---

1) Z. phys. Chem. **90**, 189 (1915). — 2) Ibid. **86**, 564 (1915). — 3) Z. wiss. Phot. **14**, 213 (1915). — 4) Ibid., S. 217 (1915).

Durch Reduktionsmittel (Oxalsäure, Oxysäuren) und Alkohole werden die Thallohalogenide zu Metall reduziert. Bedeutend leichter tritt diese Reduktion bei Thalliverbindungen ein; eine Lösung von Thallibromid in wässeriger Oxalsäurelösung gehört zu den lichtempfindlichsten Systemen, welche überhaupt untersucht wurden. Es werden aus der Lösung gelbe Kristalle von Dibromid und rote von Sesquibromid ausgeschieden, welche bei längerer Lichteinwirkung zu einem hellgelben Pulver von Bromür, welches sehr langsam Metall abscheidet, reduziert werden. Weiter wurde das Verhalten der Cerisalze, sowie jenes von Titan-, Tellur-, Selen-, Schwefel- und Iridiumverbindungen bei Gegenwart der genannten und anderer leicht oxydierbarer organischer Verbindungen untersucht. Cerisalze gehen dabei in Cero-, Titani- in Titanosalze über; Tellurige- und Tellursäure, Selenige- und Selensäure, ferner SO_2, werden durch Oxalsäure zu den betreffenden Elementen reduziert. Iridiumsalmiak löst sich im Lichte langsam in verdünnter Oxal- oder Weinsäure auf, aus der hellbraunen Lösung scheidet sich bei längerer Belichtung Iridiumpulver ab.

Ein Gehalt der Selenzellen an Tellur übt auf die Empfindlichkeit derselben gegenüber Licht von verschiedenen Wellenlängen einen nicht unbedeutenden Einfluß aus, so ist z. B. reines Selen für Grün empfindlicher als für Rot, bei steigendem Tellurgehalt wächst die Empfindlichkeit für Rot, und jene für Grün nimmt ebenso wie die Empfindlichkeit für weißes Licht ab. Abonnenc[1]).

E. Paternò[2]) beobachtete, daß bei der Einwirkung von Buttersäure auf Benzophenon unter dem Einfluß des Lichtes Benzopinakon entsteht; als Nebenprodukte werden Buttersäurepropylester und CO_2 gebildet.

Mit der Photobromierung des Toluols beschäftigte sich K. Andrich und M. Le Blanc[3]).

Die photochemische Dimerisation der Lävulose, welche zu einem Alkohol und CO_2 führt, hat einen Temperaturkoeffizienten von 1,035 zwischen 40 und 70°. Die photochemische Reduktion von $FeCl_3$ durch Oxalsäure hat zwischen 21 und 61° den Koeffizienten 1,01. Der kleine Wert der Koeffizienten beweist nach D. Berthelot[4]), daß man es mit photochemischen Reaktionen zu tun hat. An Stelle des Einflusses der Temperatur, die bei photochemischen Reaktionen zurücktritt, tritt hier der Einfluß der Wellenlänge hervor. Ist N die Frequenz des Lichtes, h das Planksche Wirkungsquantum, M und v Masse und

[1]) Phot. Korr. **52**, 406 (1915) aus Compt. rend. **159**, 41. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **24** (I) 674. — [3]) Z. wiss. Phot. **15**, 148 (1915). — [4]) Compt. rend. **160**, 440, 510 (1915) durch Zentralbl. 1915 (I), S. 1149 und (II) S. 455.

Geschwindigkeit eines Elektrons, so führt die Quantentheorie zur Beziehung $\frac{1}{2} m v^2 = h N$. Berthelot deutet diese Zerlegung der Energie in einen Intensitäts- und einen Kapazitätsfaktor in dem Sinne, daß bei den photochemischen Vorgängen die Frequenz dieselbe Rolle spielt, wie die Temperatur bei den gewöhnlichen chemischen Prozessen, woraus sich auch der kleine Temperaturkoeffizient bei photochemischen Reaktionen erklärt.

M. Padoa und A. Zazzaroni[1]) studierten die phototropischen Umwandlungserscheinungen und deren Temperaturkoeffizienten im monochromen Licht. Als phototropische Substanz diente das Na-Salz der Diacetyldi-p-diamidostilbendi-o-disulfosäure, welches sich am Lichte intensiv rot färbt. Die Reaktion ist eine bimolekulare Lichtreaktion, der Temperaturkoeffizient, bezogen auf 10° zwischen — 10 und 20° ist = 1,07. Die Entfärbung ist eine monomolekulare Dunkelreaktion, deren Temperaturkoeffizient = 1,65 ist. Die Versuche beziehen sich auf weißes Licht. Im grünen, blauen und violetten Licht war der Effekt sehr schwach. Weiter wurde das Salicyliden-β-naphtylamin untersucht. Hier ist die Lichtreaktion monomolekular und im grünen Licht äußerst langsam. Der Temperaturkoeffizient, ungewöhnlich hoch für eine Lichtreaktion, ist = 1,80, für blaues Licht 1,45, für Violett 1,39.

G. Ciamician und P. Silber[2]) setzten ihre Arbeiten über chemische Lichtwirkungen[3]) fort. Die Genannten fanden, daß Nikotin in wässeriger Lösung bei Gegenwart von O zu Oxynikotin und schließlich zu Nikotinsäure und Methylamin oxydiert wird. Piperidin liefert erst eine O-haltige Base, dann Ameisensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure. Pinakolin in Wasser bildet Butylalkohol und Essigsäure. Benzoesaures Kupfer und Benzaldehyd in Benzol gelöst, liefern bei der Belichtung benzoesaures Kupferoxydul, Kupfer und Benzoesäure. Wird an Stelle des Benzaldehyds Acetaldehyd genommen, so entsteht Essigsäure, Benzoesäure wird frei und das Cu-Salz wird zu metallischem Cu reduziert.

E. Sernagiotti[4]) studierte im Anschluß an die Arbeiten Ciamician und Silbers[5]) Lichtautoxydationen in der Terpenreihe. Citronelal ergab, im direkten Sonnenlicht bei Gegenwart von O belichtet, einesteils Isomerisationsprodukte wie Menthon, andererseits entstehen wahre Oxydationsprodukte wie Dioxynitrokollsäure, Aceton und β-Methyladipinsäure usw.

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **24** (I), 828 durch Zentralbl. 1915 (II), S. 577. — [2]) XXXI., XXXII. Abhdlg. Berl. Ber. **48**, 181 u. 187 (1915). — [3]) Siehe unsere Berichte in diesen Jahrbüchern. — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **24**, 850. — [5]) Siehe unsere früheren Berichte.

Nach F. Schanz[1]) wirkt das Licht auf die Eiweißkörper der lebenden Substanz in der Weise ein, daß deren Struktur verändert wird, wobei die leichtlöslichen unlöslich werden.

H. Nordenson[2]) befaßte sich mit der Frage von der zerstäubenden Wirkung des Lichtes mit besonderer Rücksicht auf die photographischen Probleme und kam zu dem Schluß, daß eine wahre Lichtzerstäubung nicht existiert. In der gewöhnlichen photographischen Schicht sind Strukturänderungen bei der Lichtwirkung nicht nachgewiesen worden und sind außerdem als sehr unwahrscheinlich zu betrachten. Die auf der Annahme der Lichtzerstäubung beruhenden Erklärungen des latenten Bildes, besonders der lichtentwickelten Bilder und der Umkehrungserscheinungen wären deswegen zu verwerfen.

Lüppo-Cramer[3]) erwiderte auf diese Ausführungen in einem Artikel über die Zerstäubung der Silberhaloide durch das Licht, auf welche Erwiderung Nordenson in einem weiteren Artikel einging, in dem er Lüppo-Cramers Publikationen, welche sich auf den in Rede stehenden Gegenstand beziehen, einer Kritik unterzog und seine Ansicht aufrecht erhielt[4]).

Photographie mit ultravioletten Strahlen. — Röntgenphotographie.

Zur Photographie von Palimpsesten (ausradierte oder abgewaschene Schriften auf Pergament, welches dann abermals für Handschriften verwendet wurde) benutzt P. G. Kögel nach dem D. R.-P. Nr. 283 207[5]) Ultraviolett durchlassende Objektive und ultraviolette Strahlen zur Beleuchtung. Nach einem weiteren Patente des Genannten[6]) beleuchtet derselbe das Original mit ultravioletten Strahlen unter Ausschließung des sichtbaren Lichtes und photographiert mit einem Ultraviolett absorbierenden Objektiv das durch die Strahlen hervorgerufene Fluoreszenzbild. Nach dem D. R.-P. Nr. 285 141 bleicht Kögel das Silber eines die Sekundärschrift enthaltenden Diapositives, welches auf normalem photographischen Wege hergestellt wurde, zu einer weißen Verbindung aus und photographiert die vereinigten Positive im auffallenden Lichte. Die Sekundärschrift erscheint dann in sehr gleichmäßigen Helligkeitswerten, während die Primärschrift scharf und deutlich zum Ausdruck gebracht wird[7]).

Fluoreszenzschirme für Röntgendurchleuchtung und -aufnahmen wurden G. Bucky-Berlin[8]) patentiert. Der Genannte

[1]) Pflügers Arch. f. Physiol. **161**, 384 (1915). — [2]) Z. wiss. Phot. **15**, 1 (1915). — [3]) Ibid., S. 125 (1915). — [4]) Ibid., S. 228 (1916). — [5]) Chem.-Ztg. Rep. 1915, S. 212. — [6]) D. R.-P. Nr. 288 327. — [7]) Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 276, 452. — [8]) Ibid., S. 202.

verwendet fluoreszierende Schichten mit einem Gehalt an Metallteilchen, vorzugsweise kolloidales Metall, Metallpulver oder Metallsalze, welchen die Eigenschaft zukommt, beim Auftreffen der Röntgenstrahlen hauptsächlich weiche sekundäre Röntgenstrahlen zu erzeugen. D. R.-P. Nr. 282 610 zu 280 709. Ferner trägt er die fluoreszierende Schicht auf einer spiegelnden Unterlage auf, D. R.-P. Nr. 283 599.

Über Röntgenphotographie von Pflanzen und Pflanzenbestandteilen berichtet R. Rapp[1]).

Das D. R.-P. Nr. 289 935 des A. Faber beschäftigt sich mit der Verwendung der Röntgenphotographie zur Feststellung von Übermalungen bei Ölgemälden u. dgl.

Auf die Röntgenapparatik haben die D. R.-P. Nr. 283 858, 283 983, 284 371, 284 445, 284 583, 285 184, 285 200 und 285 405 Bezug.

Spektrumphotographie und Spektralanalyse.

J. C. McLennan und Evan Edwards[2]) fanden im Absorptionsspektrum des nicht leuchtenden Quecksilberdampfes eine starke symmetrische Bande bei $\lambda = 1849{,}6$, eine diffus komplexe Bande bei $\lambda = 2338$ und eine asymmetrische bei 3526,32.

Ferner wurde das Absorptionsspektrum des nicht leuchtenden Kadmium- und jenes des Zinkdampfes untersucht. Im ersteren liegt eine starke symmetrische Bande bei $\lambda = 2288$ und eine schmale bei $\lambda = 3260{,}17$. Im Absorptionsspektrum des Zinkdampfes liegt eine starke symmetrische bei $\lambda = 2139{,}3$ und eine schmale, scharf begrenzte bei $\lambda = 3075{,}99$.

Studien über die Absorptionsspektren der Dämpfe und Lösungen verschiedener Halogen- und Cyanderivate des Benzols, Anisols, Phenetols usw., ferner der isomeren Ammonium-d-α-bromkampfer-β-sulfonate stellte J. E. Purvis[3]) an.

Messungen des Absorptionsspektrums von Diäthylsuccinosuccinat in neutraler und alkal.-alkoholischer Lösung, des Diacetats in neutraler Lösung, des Diimids in neutraler und saurer Lösung und des Acetylmethylsalicylates wurden von H. D. Gibbs und H. C. Brill[4]) vorgenommen.

Den Einfluß der Konstitution auf das Absorptionsspektrum bei Benzolderivaten behandeln N. Waljaschko und M. Boltino[5]) in einer Reihe von Publikationen.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1915, S. 509. — [2]) Journ. de Chim. Phys. **13**, 351 (1915). [3]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 496, 660 (1915) und **105**, 2168 (1913). — [4]) The Philipine Journ. of Science **10**, 51 (1915). — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 751, 961, 1741, 1788, 1822 (1915).

Die Struktur der ultravioletten Absorptionsspektren der Dämpfe von Benzol und seinen Monoderivaten unterzog R. Witte[1]) einer Untersuchung. Dieselbe erstreckt sich auf Benzol, Toluol, Chlor- und Brombenzol, Anilin, Phenol, Anisol. Es wurde zunächst im Benzol eine neue Gesetzmäßigkeit, wesentlich die der Längsserien aufgestellt, die zusammen mit dem Gruppenbau das Spektrum darstellt. In den Monoderivaten wurde dann eine damit verwandte Struktur, ebenfalls Längsserien, in besonderer stufenartiger Abhängigkeit voneinander aufgefunden; in allen Monoderivaten ist die Struktur der Absorptionsspektren die gleiche.

Ch. Strasser[2]) untersuchte im Anschluß an die Arbeiten Wittes (s. o.) weitere Monoderivate, und zwar Fluorbenzol, Benzaldehyd, Benzonitril, Benzylalkohol, Benzyläthyläther und Benzoesäure und fand für diese Spektren ähnliche Daten.

Studien über die Struktur der dritten Cyanbande im Kohlebogen an der Luft veröffentlichten H. S. Uhler und R. A. Paterson[3]). Die Genannten geben auch genaue Messungen (J. S.) der Linien dieser Banden.

H. George[4]) untersuchte das Bandenspektrum des Baryumfluorides im Bogen, sowie die Ba-Linien im Bezirke von λ 7059 — 3210 A E.

Das Bandenspektrum des Siliciums im Ultraviolett studierte A. Del Campo[5]).

Das infrarote Baryumspektrum studierte H. M. Randall[6]) und gab Messungen der Wellenlängen einer Anzahl Linien im Bezirke $\lambda = 9527,3 — 30933,8$.

Messungen nach dem internationalen System im Bogenspektrum verschiedener Elemente von Rot bis Infrarot veröffentlichte J. M. Eder[7]). Der Genannte untersuchte die Elemente Al, Pb, Gd, Au, Cu, Nd, Pz., Ag, Th, Y und Zn. Ferner das Bogenspektrum des Kassiopeiums, Aldebaraniums, Erbiums und des von Auer in weitere Elemente gespaltenen Thuliums.

E. G. Bilham[8]) untersuchte den Einfluß der H- und K-Linie auf die Genauigkeit der Messungen der in ihrer Nachbarschaft befindlichen Eisenlinien im Eisenbogenspektrum und fand denselben, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering.

---

[1]) Z. wiss. Phot. **14**, 347 (1915). — [2]) Ibid., S. 281 (1915). — [3]) Astrophys. Journ. **42**, 434 (1915). — [4]) Diss. Bonn. — [5]) Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **13**, 98 (1915); Bull. Soc. Chim. [4] **18**, 330 (1915). — [6]) Astrophys. Journ. **42**, 195 (1915). — [7]) Sitzungsber. der Kais. Akad. d. Wiss., Mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIa, Bd. 124, 1915, 1. und 2. H.; ferner 5. H. — [8]) Astrophys. Journ. **42**, 469 (1915).

Messungen am Bogenspektrum des Mangans im Bezirk von $\lambda = 7069{,}855 - 2289{,}93$ wurden von H. Fuchs[1]) ausgeführt (J. S.).

Das Funken- und Bogenspektrum des Goldes wurde gleichfalls nach den internationalen Normalen von M. Quincke[2]) im Bezirk $\lambda = 6692{,}811 - 2352{,}653$ gemessen.

Das Bogen- und Funkenspektrum des Silbers wurde im Bezirk von $\lambda = 5471{,}51 - 2244{,}21$ bzw. $5666{,}54 - 2219{,}65$ unter Benutzung internationaler Normalen von J. Frings[3]) gemessen; ferner wurden die Resultate der Messungen von Luftlinien in diesem Bezirk gegeben.

Das infrarote Bogenspektrum des Quecksilbers wurde von J. C. McLennan und R. C. Dearle[4]) untersucht; es wurden 13 Linien zwischen 1,00 und 3,02 μ gemessen.

Über das Spektrum des Berylliums in seiner Beziehung zum periodischen System sprach L. C. Glaser[5]) in der Deutschen physikalischen Gesellschaft; über die Anregungsbedingungen von N, C und einiger C-Verbindungen R. Seeliger[6]) in derselben Gesellschaft.

Kelvin Burns[7]) legte der Academie des Sciences eine Arbeit über Interferenzmessungen der Wellenlängen im ultravioletten Teile des Eisenspektrums vor.

Lichtfilter, optische Sensibilisatoren.

Das Absorptionsspektrum einer Reihe von Anilinfarben studierte zwecks Herstellung von Selektionsfiltern für einzelne Spektralzonen A. Hnatek[8]). Es gelangten 24 Farbstoffe zur Verwendung, mit denen Gelatinefilter von verschiedener Farbstoffdichte hergestellt wurden, deren Absorptionsspektren beschrieben werden. Die Resultate sind bezüglich Gußvorschrift, Durchlässigkeit und Farbdichte in einer Tabelle zusammengestellt.

Die Verwendung von Lichtfiltern bei mikrophotographischen metallurgischen Aufnahmen beschreibt F. H. Getmann[9]).

Zur Dämpfung der Blauwirkung bei Trockenplatten verwenden Stenger und Ulrich[10]) eine mit Filtergelb gefärbte Gummischicht, welche durch Aufgießen der Gummilösung auf die Platten hergestellt wird.

R. Bing stellte im photochemischen Laboratorium der technischen Hochschule Berlin eine Reihe von Homologen des Äthylrotes unter Ver-

[1]) Ztschr. wiss. Phot. **14**, 239 ff. (1915). — [2]) Ibid., S. 249 ff. (1915). — [3]) Ibid. **15**, 165 (1915). — [4]) Phil. Mag. [6] **30**, 683 (1915). — [5]) Chem.-Ztg. 1915, S. 463. — [6]) Ibid., S. 473. — [7]) Ibid., S. 539. — [8]) Z. wiss. Phot. **15**, 133 (1915). — [9]) Journ. of Ind. u. Engin. Chem. **7**, 431 (1915). — [10]) Z. Reprod. durch Chem. Zentralbl. 1915 (II), S. 1231.

wendung von m- und p-Toluchinaldin und -Toluchinolin dar. Die Farbstoffe werden beschrieben und die entsprechenden Sensibilisierungskurven abgebildet[1]). Vier davon werden als dem Äthylrot überlegene Sensibilisatoren bezeichnet. E. König[2]) bemerkt hierzu unter anderem, daß sämtliche von Bing als neu bezeichneten Farbstoffe im D. R.-P. Nr. 167 159 (1903) der Höchster Farbwerke bereits erwähnt sind und daß ferner E. Valenta über das Sensibilisierungsvermögen einer ganzen Reihe von Farbstoffen des erwähnten Patentes Versuche angestellt und deren Resultate publiziert hat[3]).

J. M. Eder[4]) untersuchte die von den Höchster Farbwerken erzeugten und in den Handel gebrachten i-Cyanine auf deren Brauchbarkeit zur Sensibilisierung von Trockenplatten für Spektrumphotographie im infraroten, roten, gelben und grünen Teil des Spektrums. Untersucht wurden Dicyanin, Dicyanin A, Pinachromblau, Pinachromviolett, Pinacyanolblau, Pinachrom, Ortochrom und Pinaverdol, von welchen das Dicyanin A, ferner das Pinachromblau, Pinachromviolett und das Pinacyanolblau neueren Datums sind. Das erstere ist ein Abkömmling des Dicyanins, ein äthoxyliertes Dicyanin; es stellt ein in Alkohol mit grünblauer Farbe lösliches Pulver dar und wirkt im Rot und Infrarot günstiger als das Dicyanin, seine Wirkung reicht bis 8500 A E und darüber.

Das Pinachromblau ist ein Pinacyanol mit einer OC_2H_5-Gruppe, verhält sich also chemisch zum Pinacyanol wie das Äthylrot zum Pinachrom; es ist ein vorzüglicher Sensibilisator für Dunkelrot über Orange bis ins Gelbgrün, welcher den Platten eine weit größere Gesamtempfindlichkeit als Dicyanin erteilt, doch reicht das Maximum der Rotempfindlichkeit nicht so weit als bei diesem letztgenannten Farbstoff. Pinachromviolett sensibilisiert nicht so weit im dunklen Rot wie Pinachromblau, zeigt aber das Sensibilisierungsband zwischen C und B gleichmäßig geschlossen. Zusatz von Ammoniak bewirkt eine Erhöhung der Gesamtwirkung um das 4 bis 6fache, aber auch Neigung zur Schleierbildung. Pinacyanolblau gibt dem Bromsilber ein Sensibilisierungsmaximum im Rot zwischen B und D und ein zweites schwächeres bei $C\,^1/_2\,D$ bis D; im Grün liegt ein starkes breites Minimum der Empfindlichkeit. Dieser Farbstoff weist keine besonderen Vorzüge vor dem Pinacyanol auf.

---

[1]) Über einige neue Isocyanine und deren Einwirkung auf Bromsilbergelatine, Inauguraldissertation; s. ferner „Technische Studien", H. 11, Berlin 1914. — [2]) Phot. Korr. **53**, H. 668 (1916). — [3]) Ibid. **40**, 359 (1903). — [4]) Ibid. **52**, 271 (1915).

Künstliche Lichtquellen. Photometrie. Sensitometrie.

Für photographische Zwecke sehr gut geeignet hat sich die $^{1}/_{2}$-Wattlampe mit Gasfüllung „Nitralampe" erwiesen, welche sich, infolge ihres geringen Stromverbrauches, sehr hellen Lichtes und gedrängter Anordnung der Leuchtdrähte und da sie in bedeutender Lichtstärke hergestellt wird, sowohl für Aufnahme als auch für Kopier- und Projektionszwecke verwenden läßt. L. Bloch[1]).

Mailly[2]) besprach in der „American Electro Chem. Society" die Verwendung der Quarzquecksilberdampflampe zur Prüfung von Farbstoffen auf Lichtechtheit.

Einen Artikel über „Künstliche Lichtquellen in der Photographie von Lux" bringt die Chemiker-Zeitung[3]).

A. J. Allmand[4]) bestimmte die Energieverteilung in der Strahlung der Uviolglaslampe, bezogen auf die Intensität des blauen Bandes zu:

$\mu\mu$	571,	541,	436,	405,	362,	313
ε	0,27,	0,73,	1,00,	0,56,	0,42,	0,17

Bloch besprach in der Deutschen beleuchtungstechnischen Gesellschaft in Berlin[5]) die zahlenmäßige und graphische Darstellung der Körperfarben. Er verwendet drei Farbfilter, Rot, Blau und Grün in seinem zum genannten Zwecke konstruierten Photometer.

Einen „Spektrometrischen Apparat zur Bestimmung von Farbtönen", bei dem von einer Lichtquelle zwei Spektren erzeugt werden, wurde dem F. Schmiedt u. Haensch und M. Stange patentiert[6]). Der Apparat ist so eingerichtet, daß das von den Spektren kommende Licht jedes für sich gesammelt und zum Vergleich gebracht wird, wobei das Licht des einen Spektrums zur Beleuchtung des Prüfungsobjektes und das Licht des anderen zur Einstellung der Vergleichsfärbung dient.

K. Schrott[7]) empfiehlt, bei Feststellung der Empfindlichkeit die zur Erzielung des ersten wahrnehmbaren Eindruckes auf einer photographischen Platte oder zur Erzielung einer bestimmten Schwärzung erforderliche Lichtmenge in absoluten technischen Einheiten, d. h. in Meter-Sekunden-Normalkerzen auszudrücken, und beschreibt einen einfachen Apparat zur Empfindlichkeitsbestimmung von Trockenplatten, Films u. dgl.

---

1) Photogr. Chron. 1915, S. 113. — 2) Sitzung am 10. November 1914 siehe Chem.-Ztg. 1915, S. 389. — 3) **39**, 539 (1915). — 4) Journ. Chem. Soc. London **107**, 682 (1915). — 5) Sitzung am 30. Januar 1915, siehe Chem.-Ztg. 1915, S. 301. — 6) D. R.-P. Nr. 285410. — 7) Z. wiss. Phot. **14**, 223 (1915).

Verbesserungen am **Kadmiumphotometer**, welches zu Messungen im Ultraviolett dient, wurden von J. Elster und H. Geitel[1]) vorgenommen.

Das latente Bild.

R. Formhals[2]) nimmt zur Erklärung des Entstehens des latenten Bildes bei der Belichtung der photographischen Bromsilberplatte an, daß das Bromsilber im Dunkeln hergestellt und gereift sich in der Gelatine im nicht dissoziierten Zustande befinde. Durch die Einwirkung des Lichtes tritt unter Mitwirkung des Wassergehaltes der nie ganz wasserfreien Gelatine eine Dissoziation des Bromsilbers ein. Das stark dissoziierte Bromsilber — bekanntlich dissoziieren die Halogensilbersalze infolge ihrer schweren Löslichkeit sehr stark — wird durch den Entwickler angegriffen, das nicht dissoziierte dagegen nicht.

Durch Bromkalium im Entwickler wird die Dissoziation zurückgedrängt, also die Entwickelung verzögert.

H. Schmidt[3]) stellte Untersuchungen über die Wirkung, welche die Temperatur bei der Belichtung auf das latente Lichtbild ausübt, an und fand, daß eine bei — 42° C belichtete Platte eine etwas geringere Empfindlichkeit als eine solche, welche bei + 62° C belichtet wurde, zeigt, welche Differenz jedoch praktisch keine Rolle spielt.

M. Volmer und K. Schaum[4]) erklären die **Solarisation von Halogensilberschichten** dadurch, daß die Substanz des latenten Bildes selbst lichtempfindlich ist. Sie wird hierbei zerstört, d. h. in einen nicht entwickelungsfähigen Zustand übergeführt. Bezeichnet man mit H das Halogensilber, mit L die entwickelungsfähige Substanz des latenten Bildes, mit S die nicht entwickelungsfähige Substanz des solarisierten Bildes, so werden die beiden Vorgänge bei der Belichtung durch $H \longrightarrow S \longrightarrow L$ charakterisiert.

Bei Gegenwart von Halogen geht der Vorgang nach rückwärts, $S \longrightarrow L \longrightarrow H$. Da das bei der Belichtung frei werdende Halogen wenigstens teilweise an Halogensilberkörner adsorbiert bleibt, wäre das Reaktionsschema unter Berücksichtigung der progressiven und regressiven Vorgänge $H (\rightleftarrows) L (\rightleftarrows) S$.

Der **Herscheleffekt** beruht auf Begünstigung des Teilprozesses $L \longrightarrow H$, der **Rittereffekt** im weiteren Sinne auf einer solchen von $S \longrightarrow L$, der **Claydeneffekt** auf einer solchen von $L \longrightarrow S$. Ultrarote Bestrahlung kann zu $S \longrightarrow L$ und $L \longrightarrow H$ führen.

---

1) Physik. Z. **16**, 405 (1915). — 2) Chem.-Ztg. **39**, 917 (1915). — 3) Phot. Chron. 1915, S. 276. — 4) Z. wiss. Phot. **14**, 1 (1914) durch Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 276.

Farbenphotographie.

Interferenzfarbenphotographie. Eine sehr interessante Arbeit über die Farbenwiedergabe nach der Lippmannschen Methode veröffentlichte Reinhold Aron[1]). Der Genannte fand, daß das Spektralbild einer Aufnahme in vielen Fällen nicht einfach eine verbreiterte Spektrallinie, sondern daß es durchsetzt von dunklen Interferenzstreifen ist. Die Wellenlänge der wiedergegebenen Farbe wird am meisten durch Fixage und Luftfeuchtigkeit beeinflußt. Die Intensität des Bildes einer homogenen Farbe wächst mit zunehmender Belichtungszeit, erreicht bald ein Maximum und fällt langsam und beständig wieder ab. Bei der Superposition zweier homologer Farben findet eine gegenseitige Beeinflussung der Intensität ihrer Bilder statt, und zwar in dem Sinne, daß, wenn die Wirkung eines von beiden auf die photographische Schicht zunimmt, das Bild der anderen allmählich zurückgedrängt wird.

Dreifarbenphotographie. M. F. Ungerer in Offenbach a. M. erhielt ein Deutsches Reichspatent[2]) auf die Herstellung von Photographien in natürlichen Farben nach Autochrom- oder anderen Farbrasterplatten durch Übereinanderkopieren der Teilnegative auf Papier. Die Teilnegative werden zur Erzeugung der Farbenauszüge aus den Autochromplatten ohne Benutzung von Linien- oder Kornrastern hergestellt und zur Erzeugung der Teilbilder auf ein und derselben Papierunterlage auf Chromatfischleimschichten kopiert. Die Kopien werden erst nach der Entwickelung jede in der betreffenden Teilfarbe angefärbt. Das Blaubild bildet eine Cyanotypie, welche zaponiert und auf welcher dann mit Chromatfischleim das rote Teilbild kopiert, entwickelt und gefärbt wird. Dann folgt eine Kollodiumschicht, auf diese eine Chromatfischleimschicht, auf welcher das gelbe Teilbild kopiert, entwickelt und gefärbt wird, schließlich folgt eine Schutzschicht.

Farbrasterplatten. Eine neue Farbrasterplatte wird zurzeit von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebracht. Der bei dieser Platte zur Verwendung gelangende Raster ist ein Kornraster nach den J. H. Christenschen Patenten hergestellt und etwas gröber als der Raster der Autochromplatte. Er besteht aus gefärbten Gummikörnchen[3]).

Ein Deutsches Reichspatent auf eine mehrfarbige Rasterplatte aus farbigen Glaskügelchen, welche auf einer Glasplatte mittels eines verbrennlichen Bindemittels aufgetragen und angeschmolzen werden, wurde dem E. Mohr und H. Wieland erteilt[4]).

---

[1]) Z. wiss. Phot. **15**, 65 (1915). — [2]) Nr. 286630, Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 364. — [3]) Photogr. Ind. 1916, S. 63. — [4]) D. R.-P. Nr. 283551; Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 212.

Photographische Platten, Films, Entwickelungspapiere.

In der Emulsionsfabrikation ist man bemüht, eine Anzahl von Präparaten, welche infolge des Krieges sehr teuer geworden oder nur schwer erhältlich sind, durch andere zu ersetzen. So wird von K. Kieser[1]) vorgeschlagen, an Stelle der Zitronensäure bei Herstellung von für den Entwickelungsprozeß bestimmten Halogensilbergelatine-Emulsionen Phosphorsäure zu verwenden. Das Silbernitrat kann nach demselben Autor durch das Chlorat bzw. Perchlorat ersetzt werden, während Borzykowski[2]) nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren Silbersulfit als Ersatzmittel verwendet.

Zum Trocknen photographischer Platten, Filme u. dgl. benutzt W. Hommel[3]) evakuierte Trockenräume, in denen die Unterlagen, auf welchen die Stellagen mit den Platten befindlich sind, Heizkörper darstellen.

Zur Verhütung der Bildumkehrung bei Bromsilbergelatinetrockenplatten verwendet R. E. Crowther[4]) ein aus Wasser, Alkohol, Natriumsulfit und p-Toluylenchlorhydrat (1 proz.) bestehendes Bad, mit dem die Trockenplatten behandelt, sodann getrocknet, exponiert usw. werden.

Chlorbromsilbergelatinetrockenplatten, wie solche unter dem Namen „Laternplatten" im Handel vorfindlich sind, eignen sich nach R. R. Sahni[5]) sehr gut zur Verwendung bei photographischen Untersuchungen radioaktiver Strahlungen.

Ein sehr bequemes Verfahren, um photographische Aufnahmen auf der lichtempfindlichen Schicht zu bezeichnen, wurde der Eastmen Kodak Comp. patentiert[6]). Es werden lichtundurchlässige Zeichen auf einem durchsichtigen Träger gemacht, während dieser sich über der lichtempfindlichen Schicht in der Kamera befindet und gegen Licht geschützt ist, sodann wird derjenige Streifen der Schicht belichtet, der dem mit den Zeichen versehenen Teil anliegt. Als Übertragungsmittel für die Zeichen wird Durchschreibepapier verwendet.

E. Lehmann und P. Knoche[7]) fanden, daß beim Digerieren von Eiweiß-Halogensilberemulsionen eine sehr erhebliche Empfindlichkeitssteigerung ohne Vergrößerung des Korns eintritt, wobei zur Erzielung einer möglichst intensiven Empfindlichkeitssteigerung ein langes und hohes Erwärmen der Eiweißemulsion erwünscht ist. Dies wird dadurch

---

[1]) Phot. Ind. 1915, S. 531. — [2]) Ibid., S. 475. — [3]) D. R.-P. Nr. 286983; Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 391. — [4]) Franz. Pat. 466530. — [5]) Phil. Mag. [6] **29**, 836 (1915). — [6]) D. R.-P. Nr. 285897; Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 340. — [7]) D. R.-P. Nr. 288076; Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 452.

möglich, daß die bei der Emulsionsbereitung entstehenden Salze, wie Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat u. dgl., welche das Koagulieren des Eiweißes fördern, der Emulsion durch Dialyse entzogen und durch die Koagulation hindernde Salze (Bromide, Jodide usw.) ersetzt werden.

Entwicklersubstanzen, Hervorrufung des latenten Bildes.

Nach dem D. R.-P. Nr. 286675 der Elektrochemischen Werke, G. m. b. H., Berlin (Dr. Otto Dreibrodt und Dr. Hermann Röhler in Bitterfeld) erhält man einen haltbaren Eisenoxalatentwickler, wenn man neutralen Lösungen von Kaliumoxalat und Ferrosulfat ebensolche Lösungen eines in Wasser löslichen neutralen Salzes einbasischer Mono- bzw. Polyoxykarbonsäuren zufügt. Derartige Entwickler lassen sich nach Verbrauch ihrer Reduktionsfähigkeit durch geringfügige Mengen von Eisenpulver regenerieren.

Als Beispiel der Herstellung eines derartigen Entwicklers unter Verwendung des am besten wirkenden Natriumglykolats gibt das Patent folgende Vorschrift: 3 Tle. einer Lösung von 300 Tln. Kaliumoxalat in 1000 Tln. Wasser gelöst, werden mit 3 Tln. einer Lösung von 300 Tln. einer Lösung von neutralem Natriumglykolat (in 1000 Tln. Wasser?) vermischt und dazu 1 Tl. einer Lösung von 100 Tln. kristallisiertem Ferrosulfat in 300 Tln. Wasser gefügt. — Zur Regenerierung dient eine Messerspitze metallischen Eisens.

Die Chemische Fabrik vorm. Sandoz stellt aus den Nebenprodukten der Methylierung von p-Amidophenol, dem Dimethyl-p-amidophenol und dem p-Oxyphenyltrimethylammonium, das erstere in reiner Form her und verwendet es als Entwicklersubstanz [1]). Die Gewinnung basiert auf der Unlöslichkeit der ferrocyansauren Salze, welche aus saurer Lösung gefällt werden, während Ferricyanate vorerst oxydierende Wirkung ausüben. Nach der Übersättigung mit Alkali erfolgt das Ausziehen des Dimethylproduktes mit Benzol.

Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin erhielt ein Deutsches Reichspatent [2]) auf die Verwendung von 4-Oxyphenylmethylglycin als photographische Entwicklersubstanz. Das Präparat hat vor dem Glycin den Vorteil, daß es vermöge seiner größeren Löslichkeit gestattet, konzentriertere Entwickler herzustellen. Es hält bezüglich seines Entwickelungsvermögens sowie der Wirkung von Bromkalium die Mitte zwischen Metol und Glycin und eignet sich auch zur Entwickelung des latenten Bildes auf Kollodiumemulsionsplatten [E. Valenta [3])].

---

[1]) D. R.-P. Nr. 278779; Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 56. — [2]) D. R.-P. Nr. 279756. — [3]) Phot. Korr. **52**, 90 (1915).

Mittels Oxy-i-karbostyrils kann man in alkalischer Lösung das latente Bild in Tönen entwickeln, welche mit anderen bekannten Entwicklern nicht erhalten werden. Das entwickelte Bild zeigt nach dem Fixieren eine sepiabraune Farbe, welche nach dem Behandeln mit einem silberlösenden Agens (Formerscher Abschwächer) in Rötelton übergeht. Einen Oxy-i-karbostyrilentwickler erhält man durch Auflösen von 10 g Natriumsulfit kristallisiert, 5 g Soda wasserfrei und 0,5—1 g Bromkali in 100 ccm Wasser, Zufügen von 1 g Oxy-i-karbostyril, Erwärmen auf 50° C., Abkühlen und Filtrieren. Statt Soda kann Aceton (2 ccm) verwendet werden[1]).

Die Monoalkyläther des 1,4-Dioxynaphtalins erweisen sich als kräftig wirkende Entwicklersubstanzen[2]).

Als Entwickler, welcher hellgefärbte Silberniederschläge bei seiner Verwendung zur Entwickelung von Bromsilbergelatinetrockenplatten liefert, was für Ferrotypplatten von Belang ist, verwendet E. Valenta[3]) eine aus Hydrochinon (0,5 g), Natriumsulfit, kristall. (4 g), Ammoniumkarbonat (6 g), in Wasser (100 ccm) gelöst, bestehende Flüssigkeit.

Zur Entwickelung und gleichzeitigen Fixierung amerikanischer „Kollodiumferrotypplatten" eignet sich nach Lüppo-Cramer[4]) der Mountfordsche Hydrochinonentwickler und ein anderer, einer neueren Entwickelungsvorschrift für solche Platten entnommener Metol-Hydrochinonentwickler. Die Zusammensetzung beider Entwickler ist folgende:

	Mountford	Entwickler 2
Wasser	800	1000
Natriumsulfat, krist.	31	75
Fixiernatron	248	30
Soda, krist.	8	—
Soda	—	100
Bromkalium	8	5
Ammoniak (0,91)	45	—
Hydrochinon	20	10
Metol	—	3
Ätzkali	—	5

Der „Agfa-Spezialentwickler" ist ein Pyrogallol-Metolentwickler[5]).

Das Metol gibt, in saurer, silbernitrathaltiger Lösung[6]) zur physikalischen Hervorrufung von Diapositivplatten verwendet, rein blaue Töne, welche aber, wie Lüppo-Cramer[7]) nachwies, leider nicht haltbar sind.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 283085, Farbwerke Höchst a. M. durch Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 128. — [2]) D. R.-P. Nr. 283149, durch Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 212. — [3]) Phot. Korr. 52, 58 (1915). — [4]) Phot. Ind. 1915, 37. — [5]) Phot. Chron. 1915, S. 33. — [6]) Metol-Silberverstärker. — [7]) Phot. Ind. 1915, S. 473.

Über die Wirkung von Borax als Entwickelungsverzögerer stellte Lüppo-Cramer[1]) Versuche an. Nach denselben bewirkt ein Zusatz von Borax zu einer Metol-Sulfitlösung eine wesentliche Beschleunigung der Entwickelung. Bei Hydrochinon- und Pyro-Pottascheentwicklern bewirkt Borax eine Verzögerung.

Eine Kaliumbichromatlösung bewirkt, wenn in derselben eine belichtete Platte vor dem Entwickeln gebadet wird, auf Entwickelungspapieren und Diapositivplatten das Zustandekommen eines weicheren Bildes, wie Sterry zuerst beobachtete und Lüppo-Cramer[2]) bestätigte.

Nach Lüppo-Cramer wird die Bromsilberreduktion bei der Entwickelung des latenten Bildes auf Halogensilberschichten durch neutrale Salze, wie Sulfate, Nitrate, Oxalate, beschleunigt[3]).

Fixieren, Abschwächen und Verstärken, Tonen von Silberbildern.

Als Grenze für die Gebrauchsfähigkeit von Fixierbädern stellen die Gebr. Lumière[4]) folgende Zahlen auf, welche der Anzahl der Platten vom Format 9 × 12 entsprechen, welche in einem Liter Fixierbad fixiert werden können:

1. Fixiernatronlösung 15 : 100 100
2. Dieselbe Lösung + 1,5 g Natriumbisulfit 50
3. Bad Nr. 2 + 5 g Chromalaun 75

Sulzberger[5]) empfiehlt eine Lösung von Ferrocyankalium zum Lichtbeständigmachen von Bildern auf Chlorsilberpapieren, wodurch das Fixieren entfallen würde. Der Genannte hat die Beobachtung gemacht, daß die Schicht von Chlorsilberpapieren durch die Einwirkung des gelben Blutlaugensalzes derart verändert wird, daß sie ihre Lichtempfindlichkeit verliert, und seine Methode zum Patent angemeldet. [Die Idee ist schon sehr alt; Talbot hat das Ferrocyankalium bereits 1839 als Fixiermittel für Chlorsilberbilder verwendet[6]). D. Ref.]

Zum raschen Trocknen gewaschener Negative eignet sich nach Lüppo-Cramer[7]) der Methylalkohol besser als der Äthylalkohol, weil die bei Verwendung des letzteren häufig auftretende milchige Trübung vermieden wird.

Zur Selentonung photographischer Silberbilder auf Entwickelungspapieren verwendet die Chemische Fabrik auf Aktien

---

[1]) Phot. Korr. 1915. — [2]) Phot. Ind. 1915, Nr. 29. — [3]) Phot. Korr. 51, 464 (1914). — [4]) Phot. Rundsch. 1915, S. 182. — [5]) Atel. d. Photogr., H. 6 (1915). — [6]) Eder, Geschichte d. Photogr. 1905, S. 240. — [7]) Phot. Ind. 1915, S. 178.

vorm. Schering nach dem D. R.-P. Nr. 280679 Salze der Selenoschwefelsäure und anderer selenhaltiger Säuren, was den Vorteil hat, daß die Weißen rein bleiben. Man erhält ein solches Tonbad durch Auflösen von je 1 g Kaliumsulfit und Natriumselenosulfit in wenig Wasser, Zusetzen dieser Lösung zu einer solchen von 5 g Kaliumsulfit in 30 ccm Wasser und Erhitzen zum Kochen. Die Lösung enthält dann in der Hauptsache das Kaliumsalz der Selenotrithionsäure neben wenig Kaliumselenosulfat. Von derselben werden 10 ccm zu 200 ccm einer 20 proz. Fixiernatronlösung gegeben. Man erhält über rein schwarze, bräunliche Töne. Gute Tonungen erhält man auch durch Verwendung von Bädern, welche selenige Säure enthalten. Zur Herstellung eines solchen Bades wird 1 g selenige Säure in 100 ccm Wasser gelöst und 5 ccm Salzsäure zugesetzt[1]).

Baryumsulfid wird zum Brauntonen von Bromsilberpapierbildern empfohlen, wobei man in der Weise vorgeht, daß man etwas unterexponiert entwickelt, fixiert usw., dann mit Kaliumquecksilberjodidlösung bis zur richtigen Kraft verstärkt, worauf man wäscht, kurz mit 1 proz. Salzsäure behandelt, wieder wäscht und sodann eine gesättigte Lösung des Salzes einwirken läßt[2]).

Namias[3]) empfiehlt, die in den bekannten Tonbädern für Eisen-, Uran- und Kupfertonung getonten Diapositive zu fixieren, um das entstandene Ferrocyansilber, das die Klarheit des Bildes beeinträchtigt, zu entfernen.

Maquene[4]) gibt Vorschriften zur Blau- und Grüntonung von Bromsilberbildern, welche in der Anwendung von diversen Mischungen von Ferriacetatlösung, Bleiacetatlösung, Blutlaugensalzlösung und Ferrichloridlösung bestehen und nichts Neues bieten.

Kopierverfahren ohne Silbersalze.

Die Wirkung verschiedener Zusätze zur Präparationslösung für Cyanotypiepapiere untersuchte E. Valenta[5]). Unter den die Reduktion befördernden, d. i. die Empfindlichkeit steigernden Substanzen wurden die kräftigsten Wirkungen mit Ferrioxalat erzielt, aber keine reinen Weißen erhalten. — Am besten erwies sich noch ein Zusatz von „Oxalsäure“, auch Milchsäure ergab gute Resultate. Von den verschiedenen Oxydationsmitteln, welche die Haltbarkeit des Cyanotyppapieres günstig beeinflussen, ist in erster Linie das Ammoniumbichromat zu erwähnen, welches selbst in kleineren Mengen außerordentlich konservierend wirkt.

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 56 bzw. S. 212. — [2]) Wien. Mitt. 1915, S. 247. — [3]) Phot. Korr. 1914. — [4]) Photo-Notes, durch Wien. Mitt. 1915, S. 246. — [5]) Phot. Korr. 52, 217 (1915).

Zur Prüfung, ob ein Rohpapier für die Herstellung von Cyanotyppapier geeignet sei, empfiehlt E. Valenta[1]) folgendes Verfahren. Man bereitet sich eine Lösung, bestehend aus 1 Tl. grünem Ferriammoniumcitrat und 4 Tln. Wasser und eine solche von 1 Tl. rotes Blutlaugensalz und 7 Tln. Wasser, mischt beide zu gleichen Teilen, übergießt in einer Proberöhre einen Streifen des zu prüfenden Papieres damit und erhitzt zum Kochen. Der Streifen wird sodann herausgenommen und gewaschen; er darf, wenn das Papier verwendbar ist, keine oder nur eine sehr geringe Blaufärbung annehmen.

Eine Variante in der Ausführung des Gummidrucks beschreibt R. Zima[2]). Er benutzt nämlich zur Herstellung der photographischen Schicht bei dem genannten Verfahren an Stelle des Streichens die Spritztechnik und erzielt auf diese Art gekörnte Schichten, deren Korngröße er beliebig zu ändern imstande ist.

M. Wilson ersetzt bei seinem als neu bezeichneten Platindruckverfahren das Ferrooxalat durch Urannitrat. Wird der Uranplatinsalzlösung, welche zur Präparation des Papieres Verwendung findet, ein Zusatz von Zinnchlorür gegeben, so entsteht unter einem Negativ ein negatives Bild[3]).

H. Croeker[4]) fand, daß unreine Weißen bei Gummidrucken sehr häufig durch Verwendung ungeeigneter Gummisorten bedingt sind. Arabisches Gummi, welches mit in kaltem Wasser unlöslichem Gummi versetzt ist, liefert schlechte Resultate. Die glasigen Sorten sind den, eine weiße schaumige Rinde zeigenden, wegen der vielen Luftbläschen, welche letztere im Aufstriche veranlassen, vorzuziehen.

Wurm-Reithmayer empfiehlt[5]) die Verwendung von Formaldehyd bei Herstellung haltbarer Lösungen zum Gummiprozeß. Eine derartige Lösung wird erhalten, indem man 60 g Gummiarabikum in 100 ccm Wasser, welches mit $^1/_2$—1 ccm Formalin versetzt wurde, auflöst.

Der sogenannte „Raydexprozeß“ ist eine Kombination des Dreifarbenpigmentdrucks mit dem Ozobromverfahren. Näheres s. H. Kessler[6]).

Der Asphalt findet in der Reproduktionstechnik Anwendung zur Herstellung lichtempfindlicher Schichten auf Stein, Metall u. dgl. — Da der am besten zu diesem Zweck geeignete syrische Asphalt seit einigen Jahren fast aus dem Handel verschwunden ist, dürfte die Mitteilung P. Goedrichs[7]), daß der rohe Kuba-Japonika-Asphalt vermöge seiner natürlichen Empfindlichkeit geeignet erscheint, den echten syrischen Asphalt vom Toten Meer zu ersetzen, von Interesse sein.

---

[1]) Phot. Korr. **52**, 57 (1915). — [2]) Ibid., S. 126 (1915). — [3]) Phot. Times **47**, 148 (1915), durch Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 36. — [4]) Phot. Rundsch. **52**, 46 (1915). — [5]) Ibid. 1915. — [6]) Phot. Korr. **51**, 453 (1914). — [7]) Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. II u. **124**, 2 u. 4. H., 1915.

Aufziehen photographischer Bilder auf Karton.

Zur Herstellung der Klebefolien, welche zum Trockenaufziehen photographischer Bilder auf Karton bestimmt sind, dienen Harz-, meist Schellacklösungen. Als Lösungsmittel für den Schellack wird Boraxlösung, Alkohol usw. verwendet. In diese Lösungen wird geeignetes dünnes Papier, z. B. Seidenpapier, getaucht und trocknen gelassen. Die Klebefolien werden mit den aufzuziehenden Bildern beschnitten, auf den Karton gelegt und mittels eines heißen Plätteisens oder einer heizbaren Presse angedrückt.

Vorschriften zur Herstellung solcher Klebefolien gibt die Photogr. Industrie[1]), und zwar wird zur Präparation des Papieres eine Flüssigkeit, bestehend aus Spiritus 100, Schellack 15, Glycerin 3, oder Spiritus 100, Schellack 15, Kanadabalsam 3 g, empfohlen.

---

[1]) 1915, S. 130.

Physikalische Chemie.

Von

Emil Baur.

Literarisches. Nachdem die physikalische Chemie in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts einen mächtigen Anstoß erhalten hatte durch die Lehre vom osmotischen Druck, von den freien Ionen und von der Phasenregel, trat in den 90er Jahren ein gewisser Stillstand ein. In dieser Zeit beherrschte das große Lehrbuch von Ostwald das Denken in dieser Wissenschaft. Nun sind in dem vergangenen Jahrzehnt neue Forschungsrichtungen aufgetaucht, die ihren Ausgang nehmen von Plancks Strahlungstheorie, dem Wärmetheorem von Nernst, den Röntgenstrahlen, von der Radioaktivität und der Kolloidchemie. Alle diese Dinge zusammengenommen, verlangen eine neue Orientierung der physikalischen Chemie als Wissenschaft und erheischen ein neues, führendes Lehrbuch. An diesem schreibt zurzeit K. Jellinek in Danzig. Nachdem schon 1914 der erste Band erschienen ist, kam im Berichtsjahre der zweite des auf vier Bände berechneten Werkes[1]) heraus. Beide Bände enthalten erst die Phasen (Verf. sagt: „Aggregatzustände") reiner Stoffe und die verdünnten Lösungen. Die Fachwelt wird mit großem Dank das reiche, ja ungeheure Material, das schon die vorliegenden Bände bieten, empfangen haben und mit Spannung die Fortsetzung des verdienstlichen Werkes erwarten.

Elektron, Atom und Molekül.

Ob das elektrische Elementarquantum, nach Millikan $4{,}7 . 10^{-10}$ E.S.E., wirklich das Atom der Elektrizität ist, oder ob, wie J. Ehrenhaft meint, noch kleinere Ladungen in der Natur vorkommen, ist noch umstritten. Gegen verschiedene Einwände hält F. Ehrenhaft[2]) seine

---

[1]) K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Bd. II: Lehre von den Aggregatzuständen; Tl. 2, 939 S. Stuttgart. — [2]) Physik. Z. 16, 227.

Bestimmungen an zerstäubtem Quecksilber aufrecht. Schidlof[1]) aber meint, daß das elektrisch zerstäubte Quecksilber, das zu den Versuchen dient, Eigenschaften hat, die es zu dem gedachten Zwecke unbrauchbar erscheinen lassen. Inzwischen will D. Konstantinowsky[2]) durch Ausdehnung der Ehrenhaftschen Versuche auf noch kleinere Metallteilchen Ladungen von $^1/_{50}$—$^1/_{200}$ des Elementarquantums beobachtet haben. Er verwirft[3]) auch die von Edgar Meyer und W. Gerlach[4]) aus ihren Versuchen gefolgerte Atomigkeit der Elektrizität, wogegen aber diese[5]) Verwahrung einlegen.

Das Elektron wird von K. J. Herzfeld[6]) als ein Gas behandelt, das sich mit Metallen bzw. deren positiven Ionen verbindet. In jedem Metall besteht ein bestimmtes Dissoziationsgleichgewicht zwischen neutralem Metallatom, Kation und Elektron. Dieses Gleichgewicht bzw. die dadurch bedingte Elektronenzahl soll die Stellung eines Metalles in der Spannungsreihe bestimmen.

Die Darstellung elementarer Atome, als bestehend aus positiven Kernen und darum kreisenden Elektronen, hat erlaubt, das thermische und namentlich das optische Verhalten der Elemente zutreffend, oder jedenfalls besser als es früher gelungen war, darzustellen. Einen weiteren Schritt in dieser Richtung unternimmt H. Rausch von Traubenberg[7]) mit Bezug auf die Ableitung der Strahlungseigenschaften radioaktiver Elemente aus der Natur der ihnen zuzuschreibenden atomaren Strukturen.

W. D. Harkin und E. D. Wilson[8]) suchen die Proutsche Hypothese, wonach alle Elemente Kondensationen des Wasserstoffs sind, zu erneuern, indem die Abweichungen von den ganzzahligen Verhältnissen auf Massenverluste bei der Kondensation, den „Packeffekt", zurückgeführt werden.

Betrachtet man die Atome als räumliche Gebilde mit scharfer und starrer Begrenzung, so muß man jede Zusammendrückung durch äußeren Druck, sowie auch den inneren Druck der Valenzkräfte, als eine Verminderung des leeren Zwischenraumes zwischen den Atomen ansehen. Demgegenüber betont Th. W. Richards, daß ein Atom gegen das Vakuum gar keine scharfe Grenze zu haben braucht. Die Raumerfüllung der Stoffe ist dann in der Tat stetig, aber pyknotisch, und die Dichtezentren, die die Atome der Korpuskulartheorie in Wirklichkeit sind, müssen kompressibel sein. Über den augenblicklichen Stand

---

[1]) Physik. Z. **16**, 372. — [2]) Ann. Phys. (4) **46**, 261. — [3]) Ibid. **48**, 57. — [4]) Ibid. **45**, 177. — [5]) Ibid. **48**, 718. — [6]) Physik. Z. **16**, 354. — [7]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1915, S. 28. — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1367, 1383, 1396; Phil. Mag. (6) **30**, 723.

dieser Hypothese, der sicherlich die Zukunft gehört, verbreitet sich Th. W. Richards[1]).

Wir haben in der Schwingungszahl oder Frequenz der Valenzelektronen ein Maß für die Stärke seiner Bindung. Bei einer chemischen Umsetzung verändert sich diese und somit seine Frequenz bzw. die Lichtabsorption und Lichtbrechung der betreffenden Stoffe. Andererseits ist nach der Quantentheorie die Eigenenergie eines molekularen Oszillators gleich $h\nu$ (h = Wirkungsquantum, ν = Schwingungszahl). Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, zwischen optischen Konstanten und thermochemischen Daten ein Band zu knüpfen. Die Wärmetönung einer Reaktion muß aus den ν-Werten vor und nach der Reaktion berechenbar sein. Für die Neutralisationswärme versucht A. Heydweiller[2]) eine solche Rechnung durchzuführen; er erzielt ein überraschend gut stimmendes Ergebnis, was zweifellos sehr bemerkenswert ist.

Bezüglich weiterer Spekulationen, die Elektronenauffassung der Valenz im einzelnen durchzuführen, ohne daß allerdings bis jetzt quantitative Beziehungen ersichtlich wurden, vgl. Dain[3]), J. M. Nelson und K. G. Falk[4]), R. F. Brunel[5]), H. Sh. Fay[6]).

Was den Zahlenwert der Avogadroschen Konstante anbetrifft, so erörtert Constantin[7]) eine an Perrins Wert von $N = 6{,}9 . 10^{23}$ anzubringende Korrektur, die den Wert etwas herabsetzt. Durch Messungen der Brownschen Bewegung an Goldhydrosolen findet A. Westgren[8]) $N = 6{,}05 . 10^{23}$.

M. v. Smoluchowsky[9]) berechnet auf kinetischer Grundlage die „Wiederkehrzeit" für die periodischen Konzentrationsschwankungen in kolloiden Lösungen.

Um konstitutive Beziehungen herauszubringen, berechnet W. Herz[10]) aus Oberflächenspannungen und Verdampfungswärmen die molekularen Durchmesser einer Anzahl organischer Verbindungen.

Auf eine geistreiche Weise sucht The Svedberg[11]) über die Gestalt von Molekülen Aufschluß zu erhalten. Er löst Salze in kristallinischen Flüssigkeiten auf und mißt die elektrische Leitfähigkeit im longitudinalen und transversalen Magnetfeld, in dem die Teilchen der kristallinischen Flüssigkeit sich parallel anordnen. Haben nun die Ionen auch eine Anisotropie, so werden sie sich relativ zu den Teilchen des Lösungsmittels in bestimmter Weise orientieren, etwa wie wenn

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2417. — [2]) Ann. Phys. (4) **48**, 681. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 845. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 274. — [5]) Ibid. **37**, 709. — [6]) Ibid., 855. — [7]) Ann. Phys. (9) **3**, 101. — [8]) Z. anorg. Ch. **93**, 231. — [9]) Phys. Z. **16**, 321. — [10]) Z. Elektroch. **21**, 373. — [11]) Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. **12**, 129.

man Nähnadeln und Stricknadeln in einem Köcher zusammenschüttelt. Tun sie dies aber, so wird eine Leitfähigkeitsanisotropie auftreten, und ihr Betrag wird ein Maß ihrer eigenen Dissymmetrie sein. The Svedberg findet in der Tat solche Effekte, die z. B. bei Naphtalinderivaten größer sind als bei Benzolderivaten.

Elemente, Isotope.

Die Erforschung der hochwichtigen Ordnungszahlen der Elemente wird von M. d. Broglie[1]) fortgesetzt. Für Gallium und Germanium, sowie für Zinn und Antimon ergeben die nach Moseley aus der *K*-Serie der charakteristischen Röntgenstrahlung folgenden Atomnummern diejenige Stellung dieser Elemente im Periodensystem, die zu erwarten ist.

Nach Ausweis der Forschungen über die Ordnungszahlen der Elemente fehlen uns außer zwei seltenen Erden noch die zwei höheren Homologen des Mangans und das höhere Homologe des Jods und des Cäsiums. Nach dem letzteren hat G. P. Baxter[2]) in einem Mineral Polluzit gesucht, aber keine Andeutung für dasselbe gefunden. Den fehlenden seltenen Erden scheint Auer auf der Spur zu sein, nach den Aufnahmen der Bogenspektra gewisser Fraktionen seltener Erden durch J. M. Eder[3]) zu urteilen. Die jetzt sehr wohl indizierten höheren Homologen des Mangans verbieten wohl eine Elemententabelle, die sie ausschaltet, wie eine solche neuerdings wieder von E. H. Büchner[4]) zu komponieren versucht wurde.

In Fortsetzung der Arbeiten über die Bleiisotope bestimmten O. Hönigschmid und St. Horovitz[5]) das Atomgewicht von Bleiproben aus Pechblende von Joachimstal, von Uranerz von Morogoro in Deutsch-Ostafrika und aus Bröggerit von Moos in Norwegen. Das Blei aus Pechblende hat das Atomgewicht 206,4, das Blei aus den beiden anderen Mineralien: 206,0, während gewöhnliches Blei 207,18 hat. Wahrscheinlich ist das Blei mit Atomgewicht 206,0 das reine Uranblei oder RaG. Bogen- und Funkenspektrum dieser Bleipräparate erwiesen sich als völlig identisch mit denen des gewöhnlichen Bleies. Dasselbe bestätigt auch Th. R. Merton[6]) für die Spektren von gewöhnlichem Blei und solchem radioaktiven Ursprungs. Daß nichtradioaktives Blei verschiedener Herkunft stets dasselbe Atomgewicht hat, und zwar nach G. P. Baxter[7]) 207,20, geht aus einer Revision des Atomgewichts des Bleies hervor, die der genannte Autor mit Th. Thorvaldson und F. L. Grover vornahm.

---

[1]) Compt. rend. **159**, 304. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 286. — [3]) Sitzungsber. k. Akad. Wissensch., Wien IIa, **124**, Heft 8. — [4]) Chem. Weekblad **12**, 336. — [5]) Monatsh. Ch. **36**, 355. — [6]) Proc. Roy. Soc. London A. **91**, 198. — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1020, 1027.

Da die verschiedenen Emanationen Isotope sind, so sollten ihre Mischungen untrennbar sein. A. Fleck[1]) untersucht die Kondensation und Fraktionierung von Thorium- und Radiumemanation in dieser Hinsicht und kommt zu dem Schlusse, daß die Untrennbarkeit tatsächlich vorliegt, obwohl gewisse Eigentümlichkeiten zu überwinden sind, die aber von sekundären Umständen herrühren.

Die Frage, ob und wieweit Isotope sich dynamisch vertreten können, war zwischen Fajans und Hevesy-Paneth strittig. Von den letzteren Autoren wurde völlige dynamische Vertretbarkeit behauptet, von ersterem wurde sie bestritten. Würden die Isotope sich etwa wie optische Antipoden verhalten, so müßte Fajans recht behalten. Bei optischen Antipoden haben gleichkonzentrierte Lösungen der rechts- und linksdrehenden Form dasselbe thermodynamische Potential, gleiche Löslichkeit usw. Trotzdem kann z. B. die gesättigte r-Lösung nicht dem Lösungsbestreben des l-Bodenkörpers das Gleichgewicht halten. Wohl aber scheint dies nach den Versuchen von G. v. Hevesy und F. Paneth[2]) bei Isotopen der Fall zu sein. Diese sind einander also noch viel mehr gleich, als etwa optische Antipoden. Eine Kette PbO_2 | $Pb(NO_3)_2$ | $RaG(NO_3)_2$ | $RaGO_2$ hat bei gleicher Konzentration der beiden Lösungen die Spannung Null (auf $^1/_{100}$ Millivolt genau); dieses wäre bei optischen Antipoden ebenso. Vertauscht man aber die Superoxydelektroden, so müßte — bei Antipoden — die E. M. K. im ersten Augenblick prinzipiell unbestimmt werden. Hevesy-Paneth aber finden, daß die Vertauschung dieser Isotopen gar nichts ausmacht und schließen daraus, daß RaG und Pb dynamisch vollkommen vertretbar sind. Weiterhin stellen G. v. Hevesy und El. Rona[3]) aus der Auflösungsgeschwindigkeit von ThB in Salpetersäure fest, daß Gegenwart von isotopem Bleiion einen dynamischen Einfluß ausübt, während dies für das nichtisotope ThC einflußlos ist.

Obwohl nun danach die dynamische Vertretbarkeit experimentell erweisbar zu sein scheint, so diffundieren die Isotopen doch gegeneinander, wie übrigens auch die Moleküle eines und desselben Stoffes dies notwendig und immer tun durch die molekulare Agitation. Diese erstreckt sich der Theorie nach auch auf den Austausch zwischen zwei Phasen. Hier eröffnet sich nun ein Weg, diesen Austausch unmittelbar nachzuweisen, wenn ein radioaktives Isotop in ein nichtradioaktives System eingeführt wird. So mischt Hevesy[4]) zu Blei-Bleinitrat oder Bleisuperoxyd-Bleinitrat etwas ThBNitrat und bestimmt, nach welcher Zeit die feste Phase radioaktiv geworden ist durch Aufnahme von ThB, entsprechend dem kinetischen Gleichgewicht.

1) Phil. Mag. (6) **29**, 337. — 2) Physik. Z. **16**, 45; Monatsh. Ch. **35**, 795. — 3) Z. physik. Ch. **89**, 294. — 4) Physik. Z. **16**, 52.

Über gewisse, aus der Bohrschen Atomtheorie zu folgernde, kleine Unterschiede in den Eigenschaften der Isotopen vgl. K. Fajans[1]).

Daß Thoriumsalze das UX_1 bei der Adsorption an Kohle verdrängen kann, wurde als Vertretbarkeit der Isotopen erklärt, bis H. Freundlich darauf hinwies, daß Thoriumsalze hier dasselbe tun, wie etwa Benzoesäure und andere starke Adsorptive. Freundlich und Kämpfer[2]) kommen darauf nochmals zurück, um doch gewisse Unterschiede im Verhalten von Thoriumsalzen und anderen Adsorptiven gegen UX_1 zu konstatieren.

Radioaktivität.

Chemische Natur der Radioelemente.

K. Horovitz und F. Paneth[3]) erweitern ihre Versuche über die Adsorbierbarkeit der Radioelemente, indem sie außer ThB und ThC[4]) noch Radium und Polonium heranziehen. Der Umstand, daß nur schwerlösliche Radiosalze nur an mit ihnen isomorphen Adsorbentien niedergehen, ist geeignet, eben diese Art Fällungen zur chemischen Charakterisierung der Radioelemente heranzuziehen. — Die Regel, daß Radioelemente aus Lösungen mit schwerlöslichen Niederschlägen nur dann niedergehen, wenn das fällende Anion auch mit dem Radioelement einen schwerlöslichen Niederschlag gibt, erweitern K. Fajans und F. Richter[5]) quantitativ dahin, daß der Grad des Mitgerissenwerdens mit dem Grade der Unlöslichkeit des erzeugten Niederschlages und des mitzureißenden Radiosalzes gleichen Schritt hält.

Im Laboratorium von F. Soddy[6]) werden seit 1909 Mengen von gereinigten Uranpräparaten unter Kontrolle gehalten, um an ihnen das zeitliche Anwachsen des Radiums zu verfolgen. Aus diesen Messungen folgt bis jetzt, daß Uran wirklich der Mutterschoß des Radiums ist und daß das langlebige Zwischenprodukt Ionium eine Lebensdauer von rund 100000 Jahren hat, wenn man für Radium 2375 Jahre als richtig annimmt.

ThD ist ein Bleiisotop. A. Holmes und R. Lawson[7]) erörtern die Frage, ob es das Endprodukt der Thoriumreihe ist. Sie glauben, die Frage verneinen zu sollen mit Rücksicht auf den Gehalt mehrerer Mineralien an Uran, Thorium und Blei.

Vermutlich ist ThD ein sehr schwacher β-Strahler und verwandelt sich in ein Wismutisotop.

---

[1]) Festschrift für Elster und Geitel, S. 623. — [2]) Z. physik. Ch. **90**, 681. — [3]) Ibid. **89**, 513. — [4]) Vgl. dies. Jahrb. XXIV, S. 14 (1914). — [5]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 700. — [6]) Phil. Mag. (6) **30**, 209. — [7]) Monatsh. Ch. **35**, 1537; Phil. Mag. (6) **29**, 673.

Es war vermutet worden, daß das Joachimstaler Wismut möglicherweise α-aktiv wäre. L. Meitner[1]) weist jedoch nach, daß die fragliche Aktivität nur von einer Verunreinigung mit Ionium herrührt.

Elektrolysiert man eine Lösung von Poloniumnitrat (10^{-8} n. an Pol. und $^1/_{10}$ n. an HNO_3) zwischen Goldelektroden, so soll man nach G. v. Hevesy und F. Paneth[2]) sowohl in der kathodischen, wie in der anodischen Zersetzungsspannungskurve je einen Punkt entdecken können, bei dem die Abscheidung von Polonium bzw. Poloniumsuperoxyd sprunghaft zunimmt. Die entsprechende Spannung gilt dann als Abscheidungspotential. Durch Umrechnung auf das Normalpotential finden die Verff. + 0,57 Volt für Polonium. Das Verfahren zeigt wieder, wie außerordentlich empfindlich und deutlich die radioaktiven Meßmethoden arbeiten müssen.

H. M. Plum[3]) gewinnt bei der Analyse von Karnotit aus Kolorado neben Radium auch Polonium und Ionium in guter Ausbeute.

Die Halbwertzeit des Baryums bestimmt O. Göring[4]) zu 1,15 Minuten.

H. Richardson[5]) untersucht, ob die γ-Strahlen von RaB und RaC zu der charakteristischen X-Strahlung im Sinne Barklas gehören, gelangt jedoch nicht zu endgültiger Entscheidung. Dagegen findet J. Szmidt[6]), daß β-Strahlen aus RaE auf Metallen deren charakteristische X-Strahlung auslösen.

Strahlungen.

α-Strahlen. W. Makower[7]) vermag in Gemeinschaft mit Walmsley, Tunstall und A. B. Wood den Rückstoßstrom aus RaA und RaC photographisch sichtbar zu machen, indem sie die von dem Draht, der das RaA oder RaC trägt, ausgehende α-Strahlung durch ein Magnetfeld zerlegen, bevor dieselbe auf die photographische Platte wirkt.

J. C. McLennan und H. V. Mercer[8]) haben die Ionisationsbahnen der α-Strahlen in Wasserstoff untersucht, um zu entscheiden, ob man „Wasserstoffkerne" annehmen muß, die auch ionisieren. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein.

Um die Bahnen der α-Teilchen sichtbar zu machen, bringen S. Kinoshita und Ikeuti[9]) an die Spitze einer Nadel aktiven Radiumbeschlag und berühren mit der Spitze eine photographische Platte. Man erhält nach Entwickelung einen kleinen Fleck, umgeben von stern-

---

1) Physik. Z. **16**, 4. — 2) Monatsh. Ch. **36**, 45. — 3) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1797. — 4) N. Jahrb. d. Min. 1915, II, S. 15. — 5) Proc. Roy. Soc. London A., **91**, 396. — 6) Phil. Mag. (6) **30**, 220. — 7) Ibid. (6) **29**, 253, 259; **30**, 811. — 8) Ibid. (6) **30**, 676. — 9) Ibid. (6) **29**, 420.

förmigen kurzen Strahlen, die die Bahnen und Reichweiten der α-Teilchen darstellen.

Ebenfalls auf photographischem Wege, durch Messung der Ablenkung im magnetischen Felde, bestimmt A. B. Wood[1]) Geschwindigkeit und Reichweite der α-Teilchen aus Thorium-Metabolen.

β-Strahlen. Zwei β-Strahlen mit 0,47 und 0,51 Lichtgeschwindigkeit, die von O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner früher dem ThX zugeschrieben wurden, gehören, wie die genannten Forscher[2]) jetzt finden, tatsächlich dem Radiothor an. Die β-Strahlen aus ThX haben 0,72 und 0,63 Lichtgeschwindigkeit.

L. Meitner[3]) mißt die Absorption der β-Strahlen aus reinem RaD, die sehr langsam sind.

An Kathodenstrahlen von 0,23—0,28 Lichtgeschwindigkeit haben Ch. Eug. Guye und Ch. Lavauchy[4]) mit großer Genauigkeit die Richtigkeit der Lorentz-Einsteinschen Formel für die Änderung der Masse mit der Geschwindigkeit bestätigen können.

X-Strahlen. Durch die Entdeckungen von Laue und Bragg ist eine Spektralanalyse der Röntgenstrahlen geschaffen worden, die durch die von Moseley gefundenen Beziehungen sofort eine ungeahnte Bedeutung für die Chemie erhielten. Die Durchforschung dieses Gebietes beschäftigte die Wissenschaft auch im Berichtsjahre anhaltend. Unter diesen Arbeiten sind zu nennen:

Neue Eigenlinien wurden an Eisen, Kupfer, Zink, Platin, Blei, Kohle, Schwefel von J. Laub[5]) gemessen. Die aus Kohle und Schwefel hervortretenden X-Strahlen sind die härtesten bis jetzt bekannten Sekundärstrahlen. Intensität und Härte dieser Strahlen sind übrigens vom Einfallwinkel des primären Strahles abhängig. Das Röntgenspektrum der Wolfram-Antikathode analysiert J. Barnes[6]) mit Steinsalzkristall. Die Endstrahlung der Aluminium-Antikathode untersuchen E. Rutherford, J. Barnes und H. Richardson[7]). Die Sekundärstrahlen aus Kupfer werden mit Steinsalzplatte von M. Glagolew[8]) aufgenommen. Die gefundenen Wellenlängen stimmen mit den von Moseley früher erhaltenen überein. Ernst Wagner[9]) behandelt die Photographierbarkeit, W. H. Bragg[10]) die Erregbarkeit und die Absorbierbarkeit der charakteristischen X-Strahlen. Nach C. G. Barkla und G. Shearer[11]) zeigen die durch Bestrahlung mit X-Strahlen aus Körpern ausgesandten Elektronen nicht diejenigen Unterschiede in den

[1]) Phil. Mag. (6) **30**, 702. — [2]) Physik. Z. **16**, 6. — [3]) Ibid., S. 272. — [4]) Compt. rend. **161**, 52. — [5]) Ann. Phys. (4) **46**, 785. — [6]) Phil. Mag. (6) **30**, 368. — [7]) Ibid., S. 339, 361. — [8]) Compt. rend. **160**, 709; vgl. M. J. Broglie, ibid. **160**, 798. — [9]) Ann. Phys. (4) **46**, 868. — [10]) Phil. Mag. (6) **29**, 407. — [11]) Ibid. (6) **30**, 745.

Geschwindigkeiten, die man bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erhält. In Wasserstoff ist nach Shearer[1]) die Ionisation durch X-Strahlen kleiner als in anderen Gasen.

Die chemischen Wirkungen der radioaktiven Strahlen fanden mehrfach Bearbeitung. O. Scheuer[2]) untersuchte die Einwirkung von Radiumemanation auf Knallgas. Er bekommt Wasserstoffperoxyd und Wasser, aber kein Ozon. Auch mit Sauerstoff allein bildet sich unter den gewählten Versuchsbedingungen nur sehr wenig Ozon. Bringen α-Strahlen Ozonisierung hervor, so soll nach S. C. Lind[3]) ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen Umsatz und Ionisierung bestehen. Man kann daher unter Umständen die letztere zur Messung des ersteren und damit auch zur Berechnung einer Art chemischer Ausnutzung der Strahlungsenergie verwerten. H. Reckleben und G. Lockemann[4]) beobachteten eine energischere Oxydation des Arsenwasserstoffs mit Sauerstoff unter der Einwirkung der β- und γ-Strahlen des Radiums. Auf wässerige Fumar- und Maleinsäurelösungen wirkt nach A. Kailan[5]) Radiumstrahlung teils zersetzend, teils im Sinne einer gegenseitigen Umwandlung, ähnlich wie ultraviolettes Licht, aber quantitativ anders.

Es liegt nahe zu fragen, ob die radioaktiven Strahlen, die beim Metabolismus der Radioelemente entstehen, nicht etwa umgekehrt auch eine Elementumwandlung anzuregen imstande sind. In dieser Absicht behandelten W. P. Jorissen und J. A. Vollgraff[6]) Wismut mit Kathodenstrahlen und untersuchten dann auf Thallium. Es konnte aber keine Andeutung für die Bildung von Thallium entdeckt werden. Auch auf radioaktive Metabolismen selbst haben nach J. Danysz und L. Wertenstein[7]) α-Strahlen keine befördernde Wirkung.

Über Reaktionsionen liegt nur eine kurze Mitteilung von W. P. Jorissen und J. A. Vollgraff[8]) vor, wonach bei der Oxydation von Pinen und Benzaldehyddämpfen in Sauerstoffatmosphäre und unter Bestrahlung mit der Uviollampe Ionen auftreten, die an der Leitfähigkeit zu erkennen sind.

Mehr ist über die Thermionen gearbeitet, und die Frage, ob chemische Vorgänge die Emission bestimmen, jetzt wohl im verneinenden Sinne beantwortet worden. Nach Horton[9]) sind die Thermionen aus Oxydkathoden und Nernst-Stiften von der Natur des umgebenden Gases unabhängig, daher an der Emission ein chemischer Vorgang nicht beteiligt zu sein scheint. Der bei metallischen Kathoden zu beob-

[1]) Phil. Mag. (6) **30**, 644. — [2]) Compt. rend. **159**, 423. — [3]) Le Radium **11**, 108. — [4]) Z. anorg. Chem. **92**, 145. — [5]) Monatsh. Ch. **36**, 13. — [6]) Chem. Weekblad **12**, 741; Z. physik. Ch. **90**, 557. — [7]) Compt. rend. **161**, 784. — [8]) Chem. Weekblad **12**, 93. — [9]) Proc. Roy. Soc. London A, **91**, 322.

achtende Einfluß scheint nach O. W. Richardson[1]) mit der Okklusion zusammenzuhängen. Auch K. K. Smith[2]) schiebt veränderliche Thermionenemission beim glühenden Wolfram auf oberflächliche Verunreinigungen, die nach genügend langem Erhitzen im Vakuum verschwinden, worauf die weitere Thermionenemission unveränderlich fortbesteht. W. Schlichter[3]) beobachtet die Thermionenemission ohne äußere angelegte Spannung, um den „spontanen Glühstrom" zu erhalten. Die metallische Glühelektrode sendet im Vakuum zuerst positive Ionen aus, herrührend vom okkludierten und adsorbierten Gasgehalt des Metalles, erst später kommt die reine, negative Elektronenemission. Die Glühelektrode mit einer kälteren zu einer Kette vereinigt und durch ein Galvanometer geschlossen, kann wirklich Arbeit leisten. Freilich ist der Nutzeffekt der umgesetzten Wärme sehr gering. — Schließlich weist W. Germersheim[4]) nach, daß anfängliches Absinken der Wirksamkeit einer Glühelektrode aus Calciumoxyd von Verunreinigungen herrührt, und daß dann aber ein konstanter Entladungswert erreicht wird, unabhängig von jedem chemischen Umsatz.

Stöchiometrie.

Gase.

W. Gaede[5]) zeigt, daß man durch geeignete Porenwände der Diffusion eines Gases gegen ein anderes eine so starke Einseitigkeit geben kann, daß Saugwirkungen auftreten, die zur Konstruktion sehr leistungsfähiger Luftpumpen, „der Diffusionsluftpumpen", verwertet werden können.

H. Holborn und H. Schultze[6]) bestimmen die Amagatschen Isothermen für Argon und Helium.

Eine sehr einfache Methode zur Messung relativer Dampfdichten ist die Methode von Ph. Blackman[7]), die darin besteht, in einer Kapillare, die durch einen Quecksilbertropfen in zwei Räume geteilt ist, links und rechts vom Quecksilbertropfen je eine bekannte und eine zu messende Substanz fest oder flüssig einzubringen und dann durch Erhitzen der zugeschmolzenen Kapillare beide Stoffe zu verdampfen. Verf. gibt nun eine vereinfachte Formel zur Berechnung der gesuchten Dampfdichte.

Flüssigkeiten.

D. Berthelot[8]) leitet aus seiner Zustandsgleichung ab, daß bei kleinem Kovolumen die kritische Temperatur merklich gleich dem Vier-

[1]) Proc. Roy. Soc. London A, **91**, 452. — [2]) Phil. Mag. (6) **29**, 802. — [3]) Ann. Phys. (4) **47**, 573. — [4]) Physik. Z. **16**, 104. — [5]) Ann. Phys. (4) **46**, 357. — [6]) Ibid. (4) **47**, 1089. — [7]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 1500. — [8]) Compt. rend. **161**, 209.

fachen des kritischen Druckes ist, was für viele zwei- und dreiatomige Gase zutrifft. — Eine neue Ableitung der reduzierten Zustandsgleichung gibt G. v. Kaufmann[1]). — Neubestimmungen der kritischen Daten des Methans und Kohlenoxyds teilt E. Cardoso[2]) mit. — D. Tyrer[3]) kritisiert Ansätze zur Berechnung der Assoziationsfaktoren.

Bezüglich der Verdampfung sind von M. Knudsen und R. W. Wood zwei sehr interessante Erscheinungen aufgedeckt worden, die nur der kinetischen Molekulartheorie verständlich sein können. Nach dieser soll bekanntlich eine Flüssigkeitsoberfläche im Gleichgewicht mit ihrem gesättigten Dampfe in jedem Zeitelement ebenso viele Dampfmoleküle empfangen, als Flüssigkeitsmoleküle verlieren. Danach ließe sich aus den Geschwindigkeiten der Gasmoleküle und mit Hilfe des Sättigungsdruckes eine obere Grenze der Verdampfungsgeschwindigkeit berechnen für den Fall, daß jede Kondensation ausgeschlossen wäre. Indem M. Knudsen[4]) diese Geschwindigkeit für Quecksilber berechnet und mit der Erfahrung vergleicht, findet er das merkwürdige Ergebnis, daß an sehr reinen Quecksilberflächen eben diese berechnete Maximalgeschwindigkeit beobachtet wird, daß also unter Umständen die dynamische Gegenwirkung eines vorhandenen Dampfdruckes nicht zur Geltung kommt. R. W. Wood[5]) seinerseits beschreibt eine eigentümliche Ausbreitung eines Quecksilberbeschlages, der durch Destillation eines Tropfens in einer besonders gestalteten Vakuumröhre erfolgt und der geradezu durch die Reflexion von Gasmolekülen an den Wänden der Röhre erklärt werden muß. Solche Erfahrungen in Verbindung mit der Molekularluftpumpe Gaedes und den früheren Experimenten Knudsens zur Darstellung der Flugbahnen der Gasmoleküle sind wahre Demonstrationen der Annahmen, auf denen die kinetische Gastheorie beruht.

Verschiedene Formeln zur Darstellung der Dampfspannungskurven prüft J. M. Crofts[6]). Über die Dampfspannungskurve des Jods siehe G. P. Baxter und M. R. Grose[7]). Dampfdrucke von Butan, Propan und Propylen messen G. A. Burrel und J. W. Robertson[8]). Sehr von Belang sind aber die Dampfdruckmessungen von C. Drucker, E. Jimeno, W. Kangro[9]) an Hexan, Äthylalkohol, Äthyläther, Toluol, Chloroform, Aceton, Chlorkohlenstoff, Jodbenzol und Wasser bis herab zu — 100° und Drucken von 0,001 mm Hg. Eine ausführliche rechnerische Erörterung der Messungen zeigt, daß man die Koeffizienten der mehr-

---

[1]) Phil. Mag. (6) **30**, 140. — [2]) Arch. Sc. phys. et nat. Genève (4) **39**, 400; Journ. de Chim. Phys. **13**, 12. — [3]) Journ. Phys. of Chim. **19**, 81. — [4]) Ann. Phys. (4) **47**, 697. — [5]) Phil. Mag. (6) **30**, 300. — [6]) Journ. de Chim. Phys. **13**, 207. — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1061. — [8]) Ibid., S. 1288. — [9]) Z. physik. Ch. **90**, 513.

gliederigen rationellen Dampfdruckformeln recht verschieden wählen und trotzdem den Tatsachen genügen kann. Bei dieser Sachlage ist es nicht möglich, aus den Dampfdruckkurven die sogenannten „chemischen Konstanten“ eindeutig abzuleiten oder dafür angenommene Werte auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

A. Ferguson[1]) und S. Sugden[2]) stellen für homologe Reihen empirische Beziehungen auf, die gestatten, deren Siedepunkte und kritische Temperaturen zu berechnen. — J. E. Mills[3]) vermag beim Pentan die Verdampfungswärme aus der geeignet definierten Molekularattraktion zu berechnen. — Nach J. H. Hildebrandt[4]) kann man die Konstanz der Troutonschen Regel merklich verbessern, wenn man statt der Siedepunkte die Temperaturen gleicher Molarkonzentration einsetzt, die wegen Abweichung vom idealen Gaszustand ein wenig andere sind. — K. v. Auwers, R. Hinterscher, W. Treppmann[5]) bestimmen die physikalischen Konstanten: Siedepunkte, Dichte und Lichtbrechung, für eine große Reihe von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Ketonen, um daraus Regeln für die Konstitution abzuleiten.

Anisotrope Flüssigkeiten.

Die jetzt wohl durchgängige Auffassung der doppeltbrechenden Flüssigkeiten geht dahin, daß dieselben als Isodispersoide anzusprechen sind, deren disperse Phase aus ultramikroskopisch feinen fädigen oder blätterigen Individuen besteht, die paketweise gleichgerichtet sind. Auch O. Lehmann[6]) erklärt die Anisotropie gewisser „schleimig-kristallinischer“ Flüssigkeiten durch fädige Molekülverkettungen, die, zu Schwärmen vereinigt, Anisotropie hervorrufen. Den einzelnen Molekülstrahl selbst denkt sich O. Lehmann, etwa nach Art einer Geldrolle, aus scheibenförmigen Molekülen zusammengesetzt, also nicht wie Vorländer, der das Molekül der kristallinischen Flüssigkeit selbst haarförmig annimmt. Die Hauptsache ist, daß auf die eine oder andere Weise ein ultramikroskopisches Stäbchen als Grundlage der Doppelbrechung angenommen wird. Zur weiteren Stütze weist The Svedberg[7]) darauf hin, daß im Magnetfelde die kristallinischen Flüssigkeiten sich ähnlich wie ein Eisenhydroxydsol verhalten. Vgl. auch Freundlichs doppeltbrechendes Vanadinpentoxydsol weiter unten unter Kolloidchemie.

Einige Bewegungserscheinungen an Tropfen von kristallinischen Flüssigkeiten unter dem Mikroskop, wenn Temperaturunterschiede und dergleichen vorliegen, beschreibt O. Lehmann[8]).

---

[1]) Phil. Mag. (5) **29**, 599. — [2]) Chem. News **110**, 152. — [3]) Journ. of Phys. Chem. **19**, 257. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 970. — [5]) Liebigs Ann. Ch. **410**, 257, 287. — [6]) Ann. Phys. (4) **48**, 725. — [7]) Kolloidzeitschr. **16**, 103. — [8]) Ann. Phys. (4) **48**, 177.

Feste Stoffe.

Die grundlegenden Arbeiten von W. H. Bragg und W. L. Bragg über die Ausmessung der Kristallgitter erhalten in deren Buche „X-rays and cristal-structure" [1]) eine zusammenhängende Schilderung. Von der Belebung der Kristallographie durch die Braggschen Entdeckungen legen mehrere Arbeiten Zeugnis ab. Eine große Zahl sehr schöner Laue-Diagramme von Kristallen aller Klassen sind im Institut von F. Rinne [2]) hergestellt worden. Es wird erörtert, wie dieselben als eine Art gnomonischer Projektion zu kristallographischen Messungen zu gebrauchen sind. Dieses selbe Problem behandelt auch F. Canac [3]). Der Theorie nach sollten in Laue-Diagrammen die rechts und linksdrehenden Formen dasselbe Bild geben. Dagegen findet F. M. Jaeger [4]) bei doppeltbrechenden Kristallen gewisse, noch nicht erklärte Abweichungen. — Nachdem W. H. und W. L. Bragg durch Anwendung monochromatischer Röntgen-Strahlung gelehrt haben, die Gitterkonstante verschiedener Kristalle zu berechnen, erfindet R. Glocker [5]) eine zweite Methode zu demselben Zweck, indem er zeigt, daß die in einem Kristallraumgitter in bestimmter Richtung abgebeugte Strahlung monochromatisch ist und dazu dienen kann, mit einem zweiten Kristall Laue-Diagramme hervorzurufen, welche gestatten, die Gitterkonstante dieses zweiten Kristalles auszuwerten. Die Ergebnisse an Chlornatrium, Sylvin, Bromkalium und Flußspat stimmen mit den Braggschen überein.

Die isomorphen Äthylsulfate der seltenen Erden geben F. M. Jaeger [6]) Veranlassung, deren morphotropische Beziehungen zu erörtern. Die Morphotropie gewinnt eine neue Bedeutung; seit wir wissen, daß in Kristallen mit einfachem Raumgitter die Atome selbst die Punkte des Gitters besetzen und daß der Kristallbau chemischer Verbindungen aus ineinandergestellten Gittern besteht, deren Punkte von den Atomen oder Radikalen der Verbindung eingenommen werden, hat die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Kristallform und chemischer Konstitution eine andere Gestalt bekommen. Man muß fragen, ob es einen Zusammenhang zwischen der Gestalt der elementaren Atome und der als Raumgitterelemente in Frage kommenden chemischen Radikale gibt und ob etwa die Anisotropie dieser Gebilde sich in der Anisotropie des betreffenden Raumgitters widerspiegelt. Diese Frage glaubt P. v. Groth [7]) bejahen zu müssen. Zu ihrer weiteren Untersuchung und Beantwortung weist er namentlich auf den Einfluß hin, den die Ringbildung in organischen Verbindungen auf die Kristallgestalt ausübt.

---

[1]) London 1915. — [2]) Ber. Kgl. Sächs. Ges. Wiss., math.-phys. Kl., **67**, 303. — [3]) Compt. rend. **159**, 405. — [4]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **17**, 1204. — [5]) Ann. Phys. (4) **47**, 377. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. **33**, 343. — [7]) Z. f. Kristallogr. **54**, 498.

P. Pfeiffer[1]) sucht die moderne Erkenntnis, daß im Kristall die molekulare Einheit durchbrochen ist, indem die Knotenpunkte der ineinandergesetzten Raumgitter nicht durch Moleküle, sondern durch Atome oder Atomgruppen besetzt sind, mit dem Begriff der Nebenvalenzen zu vereinigen, wonach z. B. im Chlornatrium ein Atom Natrium nicht nur mit einem, sondern mit sechs Chloratomen verbunden ist und ebenso umgekehrt. In ähnlicher Absicht macht E. Mohr[2]) darauf aufmerksam, daß das Raumgitter der Diamanten nach Bragg Cyklohexanringe fertig vorgebildet enthält.

Die optisch-aktiven Komplexsalze Werners, in denen zwar Spiegelbildisomerie vorkommt, aber nicht hervorgebracht durch die Verschiedenheit der Substituenten, gibt Veranlassung, zu prüfen, ob die optische Aktivität des Moleküls und die Enantiomorphie stets miteinander auftreten müssen (Pasteurs Prinzip). Bei den optisch-aktiven Luteo-triäthylendiaminkobaltisalzen ergibt sich nach F. M. Jaeger[3]), daß dies nicht der Fall ist.

Lange Zeit hatten Meinungsverschiedenheiten darüber bestanden, ob und in welcher Weise die Löslichkeit einer Kristallfläche von ihrer kristallographischen Eigenart abhänge. Diese Unsicherheiten sind nun beseitigt, nachdem J. P. P. Valeton gezeigt hat, daß die thermodynamisch zu fordernde Beziehung zur Oberflächenspannung nur für sehr kleine Kristalle praktisch zur Geltung kommen kann. Nunmehr weist Valeton[4]) auch experimentell am Alaun nach, daß verschiedene Kristallflächen die gleiche Löslichkeit haben, daß also die Ausbildungs- und Wachstumsform der Kristalle mit der Löslichkeit der betreffenden Flächen nichts zu tun hat. — Übrigens ist nach R. Nacken[5]) auch die Kristallisationsgeschwindigkeit unter manchen Bedingungen unabhängig von der Richtung, so z. B., wenn ein Kristall in wenig unterkühlter Schmelze rasch kristallisiert, nämlich so, daß der Wärmezufluß für den Fortschritt der Umwandlung allein oder überwiegend bestimmend ist. — Wenn bei der Kristallisation einer Schmelze Strukturen auftreten, wie z. B. Achatstrukturen in erstarrten Schwefelschmelzen beobachtet werden, so muß man den Rhythmus der Kristallisationsgeschwindigkeit erklären[6]). Hierzu muß man nach F. Köhler[7]) die Langsamkeit der Diffusion in zähen Medien heranziehen.

Die plastische Deformation von Kristallen erfolgt entlang gewisser Gleitflächen. Diejenigen Kristalle, die in diesen liegen, sind nach der

[1]) Z. anorg. Ch. **92**, 376. — [2]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Heidelberg, math.-naturw. Kl. A, 1915, 7. Abh. — [3]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **17**, 1217; **18**, 49. — [4]) Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl., **67**, 1. — [5]) N. Jahrb. f. Mineral. 1915, II, S. 133. — [6]) Vgl. A. v. Fischer-Treuenfeld, Kolloidzeitschr. **16**, 109. — [7]) Kolloidzeitschr. **17**, 10.

Deformation verzerrt. Beim Ausglühen zerfallen sie und ordnen sich neu an. Über diese Rückkristallisation, durch die Fließlinien sichtbar werden, beobachtet im technischen Eisen, berichtet C. Chapell[1]).

Th. W. Richards und E. P. Bartlett[2]) teilen die Absolutwerte der von ihnen gemessenen Kompressibilitäten von Hg, Cu, Pb, Mo, W, AgBr mit.

P. Ludwik[3]) führt das Atomvolumen in einen Ausdruck für die Kohäsion ein. Die letztere, gemessen als Zugfestigkeit, soll bei gegebenem Abstand von der Schmelztemperatur des betrachteten Körpers dem reziproken Atomvolumen (der Atomkonzentration) proportional sein.

Wässerige Lösungen.

Zur genauen Prüfung der fundamentalen Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck messen E. W. Washburn und E. O. Heuse[4]) die Dampfdruckerniedrigung von Rohrzuckerlösungen nach der Luftsättigungsmethode auf $^1/_4$ Proz. genau. Die hieraus berechneten osmotischen Drucke stimmen mit den direkt gemessenen innerhalb der engen Fehlergrenzen vollkommen überein; d. h. der mit Pfefferscher Zelle an Rohrzuckerlösungen experimentell gemessene osmotische Druck ist wirklich genau der thermodynamisch nach der Dampfspannung definierte. — Eine statische Methode zur Messung des Dampfdruckes konzentrierter Zuckerlösungen beschreibt D. O. Wood[5]).

Die Präzisionskryoskopie bedient sich mit Vorteil der Durchmischung der zu prüfenden Lösung mit Eis bis zur Erreichung des Gleichgewichtes und nachmalige Gehaltsbestimmung. Indem zu dieser das Zeißsche Interferometer verwendet wird und zur Temperaturmessung ein 50paariges Kupferkonstantanthermoelement, vermag L. H. Adams[6]) korrekte Gefrierpunkte zu messen, bis herauf auf einige Milligramm gelöster Substanz im Liter Lösung.

Vielfach wird über Hydratation gearbeitet. So sehr man auch über die Tatsache einig ist, so schwierig ist es, zweifellose Werte zu bekommen, speziell bezüglich der Ionenhydratation. H. Remy[7]) macht die Annahme, daß das Wasserstoffion nicht hydratiert ist und andere Ionen um so viel weniger beweglich sind, als ihr Durchmesser durch die Hydratation vergrößert ist, was nach der Formel von Stokes berechnet wird. Die erhaltenen Zahlen stimmen der ungefähren Größe und Reihenfolge nach mit den von Riesenfeld aus der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl erschlossenen, die aber auch nicht

[1]) Ferrum 13, 6. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 470, 1643. — [3]) Z. physik. Ch. 88, 632. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 309. — [5]) Chem. News 112, 91. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 481. — [7]) Z. physik. Ch. 89, 467.

voll zuverlässig sein können, überein. In einer zweiten Arbeit bedient sich Remy[1]) der Wasserüberführung zur Bestimmung der Ionenhydratation. Sein Kunstgriff besteht in der Zwischenschaltung einer gelatinierten Elektrolytzone. Allerdings muß dann die Elektroendosmose mit in Kauf genommen werden. Die Ergebnisse stimmen aber mit denen, die E. W. Washburn auf andere Weise erhielt, überein. Dieser bestimmt mit E. P. Millard[2]) die Überführung und hieraus nach der Methode des Raffinosezusatzes die Hydratation des Cäsiumions. Die mittlere Hydratation desselben erweist sich als die geringste unter den Alkaliionen. — Noch durch andere Annahmen sucht G. Mc Ph. Smith[3]) zu der Ionenhydratation durchzudringen. Es soll eine lineare Beziehung zwischen der Ionenbeweglichkeit und seinem Molekulargewicht mit Einschluß seiner Wasserhülle geben, die gestatten würde, wenn man die Hydratation z. B. des Wasserstoffions bekannt annimmt, diejenige aller übrigen Ionen zu berechnen. Verf. gelangt aber nicht zu Zahlen, die mit denen von Washburn stimmen. — Einen Fall, wo sich die Hydratation auch in verdünnter Lösung schon durch Gefrierpunkte erweisen läßt, bringt G. Kornfeld[4]) durch Untersuchung von Lösungen von Pyridin in Wasser bei. — E. Orlow[5]) bestätigt die Solvattheorie aus kinetischen Messungen an der Zersetzung des Diazoessigesters. — Ebenfalls im Interesse der Solvattheorie prüft A. v. Hammel[6]) die Löslichkeit von Gasen in wässerigem Glycerin nach und fügt entsprechende Versuche in wässerigem Chloralhydrat hinzu.

Nach Versuchen an Gips finden M. Jones und J. R. Partington[7]), daß der Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit für Radien über 50 μ verschwindet.

E. G. Thorin[8]) arbeitet über den Einfluß von Salzen auf die Löslichkeit mäßig löslicher Stoffe (Aussalzeffekt) und findet, daß die für wässerige Lösungen geltenden Regelmäßigkeiten auf andere Lösungsmittel nicht ohne weiteres ausdehnbar sind. — Den umgekehrten Aussalzeffekt (Erniedrigung der Salzlöslichkeit durch Glycerin und Zucker) bearbeiten mit dem gewöhnlichen Erfolg J. A. Philip und A. Bramley[9]).

Ein besonderer Fall von wässerigen Lösungen sind die Quellungen. Nach J. R. Katz[10]) handelt es sich um Gebilde, die als wirkliche, und zwar als konzentrierte feste Lösungen anzusehen sind. Namentlich die Form der Dampfspannungskurve in Abhängigkeit von der Konzentration ist dafür beweisend. Verf. findet gleichartiges Verhalten in

---

[1]) Z. physik. Ch. **89**, 529. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 694. — [3]) Ibid., S. 722. — [4]) Monatsh. Ch. **36**, 865. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **60**, 1441. — [6]) Z. physik. Ch. **90**, 121. — [7]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 1019. — [8]) Z. physik. Ch. **89**, 685. — [9]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 1831. — [10]) Z. physiol. Ch. **95**, 1, 16.

dieser Beziehung bei sehr verschiedenen quellbaren, teils amorphen, teils kristallinischen Stoffen, wie Hämoglobin, Vitellin, Lipoide, Polysaccharide, Hämin usw.

Nichtwässerige Lösungen.

Mannigfaltig sind auch in nichtwässerigen Lösungen die Abweichungen von den Gesetzen der idealen verdünnten Lösungen. So sind nach T. W. Price[1]) die relativen Dampfdruckerniedrigungen alkoholischer Lösungen von Harnstoff und Nitrobenzol zwar der Konzentration proportional, aber die Molargewichte kommen nicht erwartungsgemäß heraus. Für Benzil in Äthylalkohol finden O. F. Tower und A. F. Germann[2]) ebenfalls nach Dampfdruckmessungen normales Molargewicht; aber für Jodkalium und Lithiumchlorid ergibt sich ein von der Verdünnung unabhängiger Dissoziationsgrad. Auch die Dampfdrucke von Silber-, Gold- und Wismutamalgamen geben nach E. D. Eastman und J. H. Hildebrand[3]) zum Teil nicht die erwarteten Molargewichte, so daß man auf einen verwickelteren Lösungszustand, Assoziationen des Gelösten unter sich und mit dem Lösungsmittel, schließen muß.

R. Kremann untersucht mit F. Gugl und R. Meingast[4]) die Dichteänderungen, Wärmetönungen, Oberflächenspannungen und Fluiditäten einer großen Zahl binärer Gemische aus organischen Komponenten, um aus den auftretenden Abweichungen vom streng additiven Verhalten auf die Existenz von Assoziationen zu schließen, die sich in der Tat auch überaus verbreitet vorfinden. Ebenfalls aus der Dichte suchen W. R. G. Atkins und K. Shipsey[5]) Assoziationsfaktoren bei binären organischen Lösungen zu gewinnen, während J. Holmes[6]) zu demselben Zwecke die Lichtbrechung von Lösungen zweier Flüssigkeiten mit den bezüglichen Volumänderungen vergleicht. — E. Beckmann, O. Liesche und M. Maxim[7]) messen Siedeerhöhungen bei verschiedenem Druck. Handelt es sich um Assoziation des Gelösten, so läßt sich so der Temperatureinfluß auf die Assoziationskoeffizienten bestimmen. Dieser Einfluß ist natürlich nur klein, da es sich ja nur um kleine Wärmetönungen handelt.

E. Moles[8]) untersucht das Verhalten des Antimonpentachlorides als kryoskopisches Lösungsmittel.

M. A. Rosanow in Gemeinschaft mit Bacon, White, Schulze, Dumphy[9]) bestimmen durch fraktionierte Destillation und Analyse

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 188. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2449. — [3]) Ibid., S. 2020. — [4]) Monatsh. Ch. **35**, 1235, 1323, 1365. — [5]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 1117. — [6]) Ibid., S. 1471. — [7]) Z. physik. Ch. **89**, 111, 411. — [8]) Ibid. **90**, 70. — [9]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1803, 1993, 2480; **37**, 301, 1072.

die Partialdampfdrucke einiger organischer Flüssigkeitsgemische. Sie arbeiten mit Rückflußkühlern, deren Temperatur reguliert werden kann, und können damit auch bei ternären Gemischen Destillate fast konstanter Zusammensetzung herstellen.

A. Sieverts [1]) erweitert unsere Kenntnis über die Löslichkeit des Wasserstoffs in Palladium. Die Löslichkeit steigt mit der Quadratwurzel aus dem Druck und wird durch Zusätze von Platin, Silber, Gold, teils in steigendem, teils in fallendem Sinne beeinflußt.

Oberflächenspannung und Adsorption.

J. L. R. Morgan [2]) setzt sich mit Lohnstein über den Geltungsbereich des Tateschen Gesetzes über die Tropfengröße im Verhältnis zur Oberflächenspannung auseinander. In seinen Händen erweist sich die Tropfenmethode völlig zuverlässig. Auch M. Padoa und A. Matteucci [3]) messen die Oberflächenspannung einiger organischen Flüssigkeiten und deren Temperaturkoeffizienten nach der Tropfenmethode. — F. M. Jäger [4]) setzt seine umfangreichen Messungen der Oberflächenspannungen anorganischer und organischer Flüssigkeiten und Schmelzen fort.

Die Dicke der Kapillarschicht berechnet G. Bakker [5]), zum Teil thermodynamisch, zu einigen wenigen Moleküldurchmessern. — Der Übergang von der Flüssigkeit zum Dampf durch die Kapillarschicht muß ein stetig vermittelter sein. Die Molekulartheorie verlangt es so, und nach G. Bakker [6]) findet sich eine aus ihr folgende Beziehung zur Verdampfungswärme experimentell bestätigt.

G. C. Schmidt [7]) läßt auf Grund neuer Adsorptionsversuche von Dämpfen von Benzol usw. die von ihm vor einiger Zeit vorgeschlagene Formel zugunsten der üblichen Exponentialformel fallen.

Eine interessante Studie über die Geschwindigkeit der Adsorption von Stärke an Strontiumkarbonat und pflanzlicher Kohle wird von O. Arendt [8]) angestellt. Der Verlauf läßt sich durch eine etwas kom-

---

[1]) Z. anorg. Chem. **92**, 329. — [2]) Z. physik. Ch. **89**, 305; Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1461. — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **23**, II, 590. — [4]) VII. Die spezifische Oberflächenenergie der geschmolzenen Alkalihalogenide. VIII. Die spezifische Oberflächenenergie einzelner Alkalisalze. IX. Die Oberflächenenergie homologer aliphatischer Amine. X. Messungen an einer Reihe aliphatischer Verbindungen. XI. Die Oberflächenspannung einer Anzahl homologer Triglyceride der Fettsäuren. XII. Messungen an den optisch anisotropen und den optisch isotropen Flüssigkeiten einiger Azoxyverbindungen und des Anisaldazins. XIII. Die Oberflächenenergie von stellungsisomeren Benzolderivaten. XIV. Messungen an einer Anzahl aromatischer und heterocyklischer Verbindungen. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Wisk. en Natk. Afd. **23**, 611; **24**, 75, 205, 473. — [5]) Z. physik. Ch. **90**, 89. — [6]) Ibid. **89**, 1. — [7]) Ibid. **91**, 103. — [8]) Kolloidchem. Beih. **7**, 212.

plizirte, von R. Marc gegebene Gleichung darstellen. Die Geschwindigkeit ist überaus groß an Strontiumkarbonat, viel kleiner an Kohle, wahrscheinlich wegen kapillarer Hohlräume. — Ebenfalls die Kinetik der Adsorptionen betrifft eine Untersuchung von H. Freundlich und E. Hase[1]) über die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges, die mit der Kornvergröberung und Flockung des Adsorbens zusammenhängt. Der Verlauf hat die Form der Autokatalyse, d. h. die Geschwindigkeit geht durch ein Maximum.

Daß in wässerigen Lösungen von Fettsäuren vor allem das Undissoziierte adsorbiert wird, scheint daraus hervorzugehen, daß, wie M. Neidle[2]) findet, die Oberflächenverdichtung der elektrolytischen Dissoziation umgekehrt proportional sein soll.

Einen Beitrag zur Frage der Adsorption mehrerer Stoffe liefert die Untersuchung von C. F. van Duin[3]), ob die Adsorption eines Nichtelektrolyten auf den Grenzwert der Flockung eines Sols einen Einfluß ausübt. Wirklich wird ein Arsensulfidsol durch Gegenwart von Isobutylalkohol, Phenol u. dgl. gegen Elektrolyte stabiler. Offenbar ein Verdrängungseffekt.

Daß, wie J. Traube zuerst ermittelte, bei chemisch ähnlichen Stoffen die pharmakologische (vergiftende, narkotische, desinfizierende) Wirkung der Adsorbierbarkeit symbat ist, bestätigt L. Berzeller[4]). — Daß die Gerbung der Adsorptionsformel gehorcht, wird nochmals von V. Kubelka[5]) festgestellt. — Bei der Adsorption von Farbstoffen auf Tonen will P. Roland[6]) charakteristische Unterschiede je nach der chemischen Natur der Farbstoffe finden. Ähnliche Unterschiede wiederholen sich an Torfmoor als Adsorbens. — W. D. Bancroft[7]) bespricht die Ionenadsorption an Kolloiden, ohne wesentlich neue Gesichtspunkte.

Kolloide.

Der Kolloidchemie wurde im Berichtsjahre eine hochinteressante Entdeckung beschert, die in der Doppelbrechung gewisser Sole beim Strömen durch enge Röhren besteht. H. Freundlich und W. Leonhardt[8]) machten am Sol des Vanadinpentoxyds die Beobachtung, daß sich Schlieren in der Flüssigkeit durch einen besonderen seidenartigen Reflex auszeichnen; solche in Bewegung befindliche Flüssigkeitsteile erweisen sich als stark doppeltbrechend. Die ultramikroskopische Untersuchung ergibt, daß die Kolloidteilchen dieses Sols stäbchenförmig sind. In einer Strömung müssen sich die Teilchen parallel richten. Hierdurch

[1]) Z. physikal. Ch. 89, 417. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 513. — [3]) Kolloidzeitschr. 17, 123. — [4]) Biochem. Z. 61, 202. — [5]) Collegium 1915, S. 389. — [6]) Kolloidzeitschr. 16, 16, 164. — [7]) Journ. Phys. Chem. 19, 363. — [8]) Kolloidchem. Beih. 7, 172.

entsteht eine Anisotropie, die die Doppelbrechung verursacht. Das Verhalten solcher strömender Sole erinnert durchaus an die Eigenschaften der flüssigen Kristalle. Auch Eisenoxydsole zeigen die Erscheinung. Die physikalische Natur der fraglichen Doppelbrechung wird von H. Diesselhorst und H. Freundlich[1]) genau untersucht.

Bei Gold- und Silbersolen verändert sich die Farbe mit der Teilchengröße. Das Gesetz dieses Zusammenhanges sieht auch einen Einfluß der Teilchengestalt voraus, so daß sich aus der Lichtabsorptionskurve dieser Sole auf die Gestalt der Kolloidteilchen schließen läßt. R. Gans[2]) zeigt, daß Silber- und ebenso Goldamikronen annähernd Kugelgestalt haben müssen. — Die Dichte und Lichtbrechung kolloider Lösungen setzen sich nach R. Wintgen[3]) additiv aus denen der Komponenten zusammen.

B. Moore und W. E. Evans[4]) bringen Erfahrungen über allerlei haarförmige und moosähnliche, organische Gewebe nachahmende Formen, die an kolloiden Niederschlägen auftreten. — Ein Verfahren zur Herstellung von Metallsolen durch reduzierende Flammengase beschreibt J. Donau[5]). — Eine Milch aus Chloroform und seifenhaltigem Walrat, deren innere disperse Phase wässerig ist, erzeugen H. Freundlich und J. A. Gann[6]). Farbstoffe werden an der Grenze in gewöhnlicher Weise adsorbiert, wie etwa auch nach R. T. Briggs[7]) Benzol, in Seifenwasser dispergiert, Seife adsorbiert. — H. Nordenson[8]) berichtigt die Meinung, daß Metalle, wie Blei oder Silber, sich in Wasser oder organischen Lösungsmitteln unvermittelt kolloid auflösen. Tatsächlich sollen die zu beobachtenden Erscheinungen durch Oxydation vermittelt sein. — R. Lorenz[9]) ist es gelungen, ultramikroskopisch nachzuweisen, daß die Metallnebel in Salzschmelzen und speziell auch die durch Lichtwirkungen gedunkelten Haloide des Silbers richtige Dispersionen sind. Die Photohaloide des Silbers sind danach kolloide feste Lösungen von Silber in Halogensilber, wobei man sich aber wird gegenwärtig halten müssen, daß am Anfang der Lichtwirkung molekulare Dispersionen oder echte Lösungen entstehen.

H. T. Beans und H. E. Eastlack[10]) verbreiten sich über die stabilisierende Wirkung von Spuren von Hydroxylion und anderen Ionen bei der Herstellung von Platin- und Goldsolen durch elektrische Zerstäubung. — F. Powis[11]) gelingt es, das positive Ferrihydroxyd in ein negatives umzuladen durch Eingießen in Natronlauge bestimmter

---

[1]) Physik. Z. **16**, 419. — [2]) Ann. Phys. (4) **47**, 270. — [3]) Kolloidchem. Beih. **7**, 251. — [4]) Proc. Roy. Soc. London, B, **89**, 17. — [5]) Kolloidzeitschr. **16**, 81. — [6]) Z. Biol. **2**, 1. — [7]) Journ. Phys. Chem. **19**, 210. — [8]) Kolloidchem. Beih. **7**, 91, 110. — [9]) Z. anorg. Ch. **91**, 46, 57, 61; **92**, 27, 35; Physik. Z. **16**, 204. — [10]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2667. — [11]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 818.

Konzentration, wodurch von neuem gezeigt wird, daß die Kolloidladungen durch das Medium bedingt werden und in Ionenadsorptionen ihren Grund haben. — Auf die Fällung von Solen durch Elektrolyte hat nicht nur deren Natur, sondern auch die Anfangskonzentration einen Einfluß. Um trotzdem gute Relativwerte für die Fällungsgrenze zu erhalten, empfehlen O. Hauser und H. Lewite[1]) die Verwendung von Tantalsäuresol und möglichst geringe Anfangskonzentrationen der fällenden Elektrolytlösungen. H. Freundlich[2]) bemerkt dazu, daß unter allen Umständen die Bestimmung des zeitlichen Verlaufes, also der Koagulationsgeschwindigkeit, methodisch vorzuziehen sei. — Sole mit entgegengesetzter elektrischer Ladung ihrer Körner fällen einander durch die Neutralisation der Ladungen. Hierbei tritt die Frage auf, ob für die gegenseitige Adsorption der Kolloidteilchen die gewöhnliche Adsorptionsformel gilt. Nach einer Untersuchung von A. Brossa und H. Freundlich[3]) über die Flockung und Peptisation von Albuminsol (aus Rinderserum) und Eisenhydroxydsol geht hervor, daß dies nicht der Fall ist. Vielmehr ist die an letzteres gebundene Menge bei kleinen Albumingehalten dem Gehalt in der Lösung proportional, bei größeren tritt ein Sättigungswert ein. — W. D. Bancroft[4]) erörtert Bedingungen, unter denen man ein Kolloid durch eine zweite nichtmischbare Flüssigkeit ausschütteln kann.

Zur Gelatinierung von Gelatinelösungen muß nach L. Arisz[5]) die Bildung größerer Kolloidteilchen und ihre Verklebung zusammen wirken. Die Quellung des Gels führt in einer stetigen Weise zum Sol, also ohne Schmelzpunkt oder dgl. — Das „v. Schrödersche Paradoxon" besteht darin, daß ein Stück Gelatine, das in Wasserdampf bis zur Sättigung gelegen hat, in Wasser weiter quillt und, in den Dampfraum zurückgebracht, nachträglich wieder entquillt. E. Gerike[6]) glaubt, daß v. Schröders Erscheinung von Spannungen in der Gelatine herrührt, die zur Auspressung von Tropfen führt. Die Entquellung bleibt tatsächlich aus, wenn die Oberfläche der gequollenen Gelatine aufgerauht wird. Noch vollständiger räumen L. K. Wolff und E. H. Büchner[7]) mit der Erscheinung auf, indem sie zeigen, daß die Sättigung im Dampfraum nur scheinbar und die nachträgliche Entquellung überhaupt irrtümlich ist. — Da Gasblasen in Gelen stets flach und langgezogen sind, so müssen in denselben bevorzugte „Spaltrichtungen" vorhanden sein. E. Hatschek[8]) untersucht, ob dieselben regellos

[1]) Kolloidzeitschr. **16**, 33; vgl. auch über die Fällung von Arsensulfidsol: J. Mukhopadhyaya, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2024. — [2]) Kolloidzeitschr. **16**, 36. — [3]) Z. physik. Z. **89**, 306. — [4]) Journ. of Phys. Chem. **19**, 275. — [5]) Kolloidchem. Beih. **7**, 1. — [6]) Kolloidzeitschr. **17**, 78. — [7]) Z. physik. Ch. **89**, 271. — [8]) Kolloidzeitschr. **17**, 226.

durch das Gel hindurchgehen oder nicht. Er findet nur, daß in deformierten Gelen die Blasen senkrecht zur Druckrichtung stehen. — Nach J. Traube[1]) wirken solche Farbstoffe, die die Faser im Zustande der Quellung anfärben, auf diese entquellend, was für eine Theorie der Färbung in Betracht kommen soll.

Dynamik.

Freie Bildungsenergie.

So wie die thermochemischen Messungen in der Tabelle der Bildungswärme gipfeln, ebenso kann in Tabellen der freien Bildungsenergien der gesamte Inhalt aller Gleichgewichtsmessungen niedergelegt werden. Vielleicht wird diese Aufgabe später einmal einen internationalen Ausschuß dauernd beschäftigen. Einen Anfang hat jetzt G. N. Lewis gemacht. Er sammelt planmäßig die vorhandenen Angaben und verarbeitet sie auf ein System ergochemischer Gleichungen. Im Berichtsjahre sind in Gemeinschaft mit M. Randall Mitteilungen erschienen über die freie Energie von Sauerstoff, Wasserstoff und der Oxyde des Wasserstoffs[2]); über die der verschiedenen Formen des elementaren Schwefels[3]); über die von Jodverbindungen[4]); über die einiger Kohlenstoffverbindungen[5]); mit K. Branch über die der Ameisensäure[6]); mit E. Q. Adams über die von Stickstoffverbindungen[7]). Ebenfalls hierher gehörig ist eine genaue Untersuchung über die freie Bildungsenergie des Jodsilbers von G. Jones und M. L. Hartmann[8]).

Die umfassend angelegten, von F. Haber[9]) und seinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen über die freie Bildungsenergie des Ammoniaks sind nun abgeschlossen. Die Formel

$$\log K_p = \frac{13200}{4,571\, T} - 6,134$$

umfaßt alle Gleichgewichtsmessungen. Nachdem die Bildungswärme und die spezifische Wärme des Ammoniaks neu bestimmt worden sind, zeigt sich, daß jene Formel mit den Wärmegrößen in völliger Übereinstimmung ist. Die Bildungsenergie des Ammoniaks ist durch diese Arbeiten zu einem Schulfalle von höchster Präzision erhoben.

Homogene Gleichgewichte.

a) Nichtelektrolytische. Das geistreiche, zuerst von Nernst auf das Stickstofftetroxyd angewandte Verfahren, aus dem Wärme-

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 938. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1969. — [3]) Ibid., S. 2468. — [4]) Ibid., S. 2259. — [5]) Ibid. **37**, S. 458. — [6]) Ibid., S. 2316. — [7]) Ibid., S. 2308. — [8]) Ibid., S. 752. — [9]) Z. Elektroch. **20**, 597; **21**, 89, 128, 191, 206, 228, 241.

leitvermögen dissoziierender Gase auf ihren Dissoziationszustand zu schließen, ist in letzter Zeit von J. Langmuir[1]) auf die Bestimmung der Dissoziation des Wasserstoffs übertragen worden. Seine ursprüngliche Rechnung bediente sich einer willkürlichen Annahme über den Diffusionskoeffizienten der Wasserstoffatome. Neuerdings vermeidet er diese und führt andere Annahmen ein über die Lokalisierung des Dissoziationsvorganges an und unter der Oberfläche des glühenden Drahtes und über den Stoffaustausch mit der umgebenden Gashülle. Langmuir[2]) erhält jetzt bei 3200° C einen Dissoziationsgrad von 0,34 und eine Bildungswärme des Wasserstoffs aus den Atomen von 84 000 cal bei konstantem Volumen. Nun hat auch das Nernstsche Laboratorium durch eine Arbeit von T. Isnardi[3]) in die Frage eingegriffen. Isnardi kommt ohne besondere Annahmen aus und findet bei 3000° C den Dissoziationsgrad zu 0,06 und die Bildungswärme zu 95 000 cal. Diese Werte scheinen gut gestützt; nicht nur stimmen sie mit der spezifischen Wärme des Wasserstoffs aus Explosionsversuchen überein, sowie mit der Diffusionskonstanten der Wasserstoffatome, die von der kinetischen Gastheorie verlangt wird, sondern es stehen auch Dissoziationsgrad und Bildungswärme in demjenigen Verhältnis zueinander, das das Wärmetheorem von Nernst vorschreibt.

Th. R. Merton[4]) will aus der Interferenzfähigkeit gewisser Spektrallinien erkennen können, daß in den leuchtenden Dämpfen der Erdalkalimetalle sowohl Moleküle Ca usw., als auch Moleküle Ca_2 usw. enthalten sind.

Ob zwischen Metallen im Gaszustand Verbindungen bestehen, untersucht G. Tammann[5]) mit Hilfe des Spektrums. Er findet in Fällen, wo die Bildungswärme im festen Zustand groß ist, in der Tat Anzeichen in den betreffenden Spektren, daß im Gas Gleichgewichte zwischen den Komponenten und einer Verbindung vorliegen.

Ein verwickelteres Gasgleichgewicht zwischen den Stoffen CO, CO_2, CS, CS_2, COS suchen G. N. Lewis und W. N. Lacey[6]) zu bestimmen.

Daß bei der Mutarotation ein Oxoniumhydrat auftreten müsse, folgern J. C. Irvine und E. G. Steele[7]) aus der Untersuchung der Lösungen der Tetramethylglukose.

Für eine ansehnliche Reihe von Anilidbildungen aus Ameisensäure mit Anilin und Derivaten haben O. Ch. Davis und F. W. Rixon[8]) sowohl das Gleichgewicht, als auch die Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit bestimmt, wobei die Beziehung $K = \frac{k_1}{k_2}$ sich durchweg sehr gut bestätigt fand.

---

[1]) Vgl. dieses Jahrb. XXIV, S. 42, 45 (1914). — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 417. — [3]) Z. Elektroch. **21**, 405. — [4]) Proc. Roy. Soc. London A, **91**, 421. — [5]) Z. anorg. Ch. **92**, 76. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1976. — [7]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 1230. — [8]) Ibid., S. 728.

b) Elektrolytische. Einen ernsten Angriff auf die elektrolytische Dissoziationstheorie unternimmt H. C. S. Snethlage[1]). Man mußte stets darauf gefaßt sein, daß die Anomalie der starken Elektrolyte noch einmal zu einer eingreifenden Änderung unserer Ansichten über die elektrolytische Dissoziation zwingen würden. Die starken und die schwachen Elektrolyte sollten als zwei Spezialfälle einer allgemeineren Auffassung erscheinen. Einen solchen Standpunkt sucht Snethlage dadurch zu gewinnen, daß er den starken Elektrolyten, etwa Chlornatrium, den Dissoziationsgrad Eins zuschreibt von der höchsten Verdünnung bis zur Sättigung (und dann wohl erst recht noch im Kristall? Der Ref.), wobei er die Leitfähigkeitsänderung auf eine Beeinflussung der mittleren Entfernung der Moleküle schiebt (proportional $\sqrt[3]{v}$ nach Kohlrausch). Nur die schwachen Elektrolyte sollen einen Dissoziationsgrad im eigentlichen Sinne besitzen, der zudem nicht als Spaltung in Ionen, sondern als eine Umlagerung von nichtaktiven in aktive Moleküle verstanden wird, was aber wohl mehr eine formale Abänderung ist. Leider wird die vor allem weiteren nötige Erklärung der osmotischen Eigenschaften der Salzlösungen im Rahmen der neuen Theorie auf später verschoben.

Im Gegensatz zu Snethlage will S. J. Bates[2]) dabei stehen bleiben, das Theorem des Arrhenius von der Bestimmung des Dissoziationsgrades aus der Leitfähigkeit für korrekt zu halten und die Anomalie der starken Elektrolyte durch entsprechende Korrekturen am einfachen van 't Hoffschen Osmosegesetz Rechnung zu tragen. In ähnlicher Weise sucht J. B. Goebel[3]) für starke binäre Säuren und Salze das Massenwirkungsgesetz in der einfachen Form des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes aufrecht zu erhalten, indem er für die Gefrierdepression das einfache Raoultsche Gesetz durch Korrekturen erweitert und indem er Komplexionen und Assoziationen einführt. — Einen ganz eigenartigen Gedanken spricht G. v. Georgievics[4]) aus. Es sollen die Abweichungen vom einfachen Verdünnungsgesetz von einer Art Adsorption der Ionen an Wassermolekülen herrühren und die elektrolytische Dissoziation ähnlich behandelt werden, wie die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei Phasen. — Eine rein empirische Dissoziationsformel, die das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für schwache Dissoziation und das von van 't Hoff gelegentlich vorgeschlagene für starke Elektrolyte enthält, stellt J. Kendall[5]) auf. — Eine der besten Methoden zur unabhängigen Prüfung des Arrhenius-

[1]) Z. physik. Ch. **90**, 1, 139. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1421. — [3]) Z. physik. Ch. **89**, 49. — [4]) Ibid. **90**, 340. — [5]) Journ. of Phys. Chem. **19**, 193.

schen Leitfähigkeitstheorems liefern Verteilungsversuche. Indem nun H. J. M. Creighton[1]) die benzolische Lösung von Benzoesäure mit Wasser ausschüttelt und den Verteilungsfaktor des Undissoziierten zur Berechnung der elektrolytischen Dissoziation benutzt, erzielt er mit dem Leitfähigkeitswerte genügende Übereinstimmung.

Die Dissoziationskonstante des Wassers in hochkonzentrierten Salzlösungen (Chlorlithium, Chlorcalcium) versuchen Palmaer und Melander[2]) durch Wasserstoffpotentiale zu messen und finden starkes Anwachsen der Dissoziation des Wassers. In ähnlicher Weise verfolgt H. S. Harned[3]) den Einfluß, den Neutralsalze auf die Dissoziation von Säuren haben, mit der Wasserstoffelektrode und findet Konzentrationszunahmen des Wasserstoffions nicht nur bei schwachen Säuren, sondern auch bei verdünnter Salzsäure, so daß man gewissermaßen von einer wasserentziehenden Wirkung der Neutralsalze, ganz allgemein von einer starken Abweichung der osmotischen Grenzgesetze, sprechen muß. — Aus der Tatsache, daß stark hydratisierte Salze die Verseifungsgeschwindigkeit mehr erhöhen als schwach hydratisierte, schließen H. C. Jones und J. E. L. Holmes[4]), daß das gebundene oder Hydratwasser stärker dissoziiert ist als das nicht gebundene.

Um Hydroxylionkonzentrationen zu messen, ist die katalytische Zersetzung von Nitrosotriacetonamin vorgeschlagen worden. F. Francis, F. H. Geake und J. W. Roche[5]) teilen darüber weitere günstige Erfahrungen mit. — E. J. Schäffer, M. G. Paulus und H. C. Jones[6]) bringen eine spektralphotometrische Methode in Anwendung, um die Ionisationskonstante von Indikatoren, z. B. Methylorange, und dann auch indirekt die Hydrolyse von Salzen mit Hilfe von Indikatoren zu bestimmen. Sie messen die Lichtabsorption mit Hilfe einer linearen Thermosäule, die beweglich im Magnetfeld hängt (das „Radiomikrometer"). — Prideaux[7]) formuliert das Hydrolysengleichgewicht für Salze zweiwertiger schwacher Säuren. — Datta und Dhar[8]) messen die Konstanten der zweiten Säurefunktion mittelstarker zweibasischer Säuren durch die verdrängende Wirkung der Kohlensäure.

Von erheblichem biologischen Interesse mit Rücksicht auf den Eiweißstoffwechsel sind die Komplexgleichgewichte zwischen Aminosäuren und Neutralsalzen, die durch die üblichen osmotischen Methoden von P. Pfeiffer[9]) nachgewiesen und bestimmbar gemacht worden sind. — Spitalsky[10]) erörtert die Methodik der Bestimmung elektrolytischer

---

[1]) Journ. Franklin. Inst. **180**, 63. — [2]) Z. Elektroch. **21**, 418. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2460. — [4]) Chem. News **112**, 73. — [5]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 1651. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 776. — [7]) Proc. Roy. Soc. London A, **91**, 535. — [8]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 824. — [9]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1938. — [10]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 641.

Gleichgewichte unter Verwendung von Bodenkörperlösungen zur Festlegung der Löslichkeitsprodukte. — Tschugajew und Chlopin[1]) schlagen vor, Löslichkeiten grundsätzlich bei der Siedetemperatur zu bestimmen, die durch Druckänderung nach Wunsch eingestellt wird, weil dann Thermostat und Rührer in Fortfall kommen.

Phasenlehre.

a) Kondensierte Systeme. Bekanntlich hat allseitiger Druck auf die kondensierten Systeme im allgemeinen keinen großen Einfluß. Dies bestätigt John Johnston[2]) in einer allgemeinen Übersicht über den Druck als mineral- und gesteinsbildender Faktor. Ganz ebenso findet M. Rósza[3]), daß die Umwandlungen in Salzlagern in den meisten Fällen mit van 't Hoffs Angaben erklärt werden können, ohne besondere Rücksicht auf den Druck. Um so mehr muß der Druckeinfluß in möglichst weiten Grenzen untersucht werden, womit E. Jänecke[4]) auf breiterer Grundlage begonnen hat durch Konstruktion einer Heizvorrichtung in Verbindung mit einer leistungsfähigen Presse. Eine Reihe von Umwandlungs- und Schmelzpunkten unter hohem, allerdings nicht ganz allseitigem Druck an Metallen und Salzen teilt E. Jänecke mit. Im Anschluß an W. A. Roths[5]) Bestimmungen der Umwandlungswärme von Graphit in Diamant erörtern E. Baur, K. Sichling und E. Schenker[6]) den Druckeinfluß auf das Existenzgebiet des Diamanten. Danach kann dieser gegen Graphit nur bei sehr hohen Drucken stabil sein, wofür auch sein mineralisches Vorkommen gewisse Fingerzeige gibt. — Viel bedeutender als der allseitige oder hydrostatische Druck wirkt der einseitige Druck oder Streß. Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte können durch ihn ganz außerordentlich verschoben werden. War die Wirkung einseitigen Druckes auf die Regelation des Gletschereises längst anerkannt, so wurde der Streß in letzter Zeit auch zur Erklärung des Fließens der Metalle, z. B. beim Drahtziehen, als einer partiellen Schmelzung herangezogen und in seinen petrogenetischen Wirkungen von P. Niggli[7]) allgemeiner erörtert. Die theoretischen Grundlagen der Schmelzpunkts- und Löslichkeitsänderung unter Streß schienen durch die, zum Teil voneinander unabhängigen, übereinstimmenden Entwickelungen namhaftester Thermodynamiker, wie Gibbs, Poynting, Ostwald, Riecke vollkommen gesichert, als plötzlich G. Tammann[8]) und M. Hasselblatt[9]) Einwendungen dagegen erhoben, die sich gegen die

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1659. — [2]) Neues Jahrb. Mineral. 1915, II, S. 85. — [3]) Z. anorg. Ch. **91**, 299; **92**, 297. — [4]) Z. physik. Ch. **90**, 257, 265, 280, 296, 313. — [5]) Z. Elektroch. **21**, 1. — [6]) Z. anorg. Ch. **92**, 313. — [7]) Ibid. **91**, 107; vgl. auch R. Wegscheider, ibid. **93**, 95. — [8]) Ibid. **92**, 37. — [9]) Ibid. **93**, 75.

Herstellbarkeit der in Frage kommenden physikalischen Bedingungen richtete. Eine Klärung der wissenschaftlichen Lage wird wohl nicht lange auf sich warten lassen.

Die Untersuchung der metallischen Einphasensysteme in den Händen von E. Cohen[1]) und seiner Mitarbeiter fördert immer neue Allotropien zutage. Neue Umwandlungspunkte werden entdeckt beim Natrium, Zink, Kadmium und Antimon, desgleichen ein Umwandlungspunkt bei rund 70° beim Kupfer. Derselbe wurde dilatometrisch festgestellt, blieb aber nicht unbestritten, da er in der Leitfähigkeitskurve nach G. K. Burgess und J. N. Kellberg[2]) nicht aufzufinden ist. Beim Eisen hat es nach R. Ruer und J. Goerens[3]) mit vier enantiotropen Phasen sein Bewenden.

Vielfach werden die Umwandlungen im unären System dadurch verwickelt, daß in den flüssigen oder auch in festen Phasen Isomere auftreten, die sich nur langsam oder praktisch gar nicht miteinander ins Gleichgewicht setzen. Die betreffenden Phasen verhalten sich dann als Lösungen und das ganze System wird raschen Änderungen gegenüber ein binäres bzw. pseudobinäres. Durch die Eigenschaften der unären, binären und pseudobinären Systeme läßt sich nach N. V. Sidgwick[4]) die Polymorphie im Gegensatz zur Isomerie und Tautomerie charakterisieren. Auch gewisse Eigentümlichkeiten in bezug auf die Löslichkeit von Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln erklären sich nach A. Smits[5]) aus der pseudobinären (bzw. pseudoternären) Beschaffenheit der betreffenden Systeme.

Von binären, ternären und quaternären Systemen meist metallischer Natur sind eine große Zahl untersucht und in der üblichen Weise durch thermische und metallographische Analyse auf ihren Phasenbestand untersucht worden. Da es sich hier nur um Einzelbeschreibung handelt, so kann nur ein Katalog der einschlägigen Arbeiten gegeben werden: G. Rümelin und R. Maire[6]), magnetische Umwandlungen im Eisenkohlenstoffsystem; O. Ruff und W. Bormann[7]), Temperatur des Graphit-Eutektikums im Eisenkohlenstoffsystem; N. Parravano[8]), ternäre und quaternäre Legierungen (Ni, Cu, Au, Ag, Pb, Zn); G. Rümelin und K. Fick[9]), Eisen-Mangan-Legierungen; L. Cambi und G. Speroni[10]), Calciumamalgame; R. Vogel[11]), Cer-Magnesium; W. Heike und A. Leroux[12]), Silber-Arsen; G. Petrenko und A. Fedorow[13]),

[1]) Z. physik. Ch. **89**, 489, 493, 638, 728, 733, 742, 748, 757. — [2]) Journ. Washington Acad. Sc. **5**, 657; vgl. auch E. Jänecke, Z. physik. Ch. **90**, 313. — [3]) Ferrum **13**, 1. — [4]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 672. — [5]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., 1915, p. 346, 363. — [6]) Ferrum **12**, 141. — [7]) Ibid., S. 124. — [8]) Gazz. chim. **44**, II, 279, 375, 475. — [9]) Ferrum **12**, 41. — [10]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **23**, II, 599. — [11]) Z. anorg. Ch. **91**, 277. — [12]) Ibid. **92**, 119. — [13]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 785.

Wismut-Kadmium; N. Parravano[1]), Mangan-Wismut und Gold; G. Pellini[2]), Telluride von Silber und Gold; O. Bauer und O. Vogel[3]), Aluminium-Zink; J. H. Hildebrand und E. D. Eastman[4]), Thalliumamalgam. Über die Erstarrungsfläche der Chlor-Brom-Jodsalze von Silber und Blei berichtet J. Matthes[5]). Über Doppelsalzbildung und Entmischungen in Wasser-Aceton vgl. W. Jacobs[6]), das reziproke Salzpaar $KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl$ wird von W. Reinders[7]) neu bearbeitet. Die interessanten petrogenetischen Phasendiagramme aus dem Geophysical Laboratory in Washington haben durch Mitteilungen von N. L. Bowen[8]), G. A. Rankin[9]) und O. Andersen[10]) über Diopsid, Anorthit, Forsterit usw. schöne Fortsetzungen erfahren.

Allgemeinere Probleme der höheren Phasenlehre behandeln P. Niggli[11]) und F. A. H. Schreinemakers[12]). Der eine entwickelt Raummodelle für magmatische Systeme, der andere die Stabilitätsfelder in ternären Systemen und die Lage labiler Kurven im Druck-Temperatur-Diagramm bei vollständigem und unvollständigem Gleichgewicht.

b) Nichtkondensierte, heterogene Gleichgewichte. Das klassische Musterbeispiel der Dissoziation, die Zersetzung des kohlensauren Kalks, wird von R. B. Sosman, J. C. Hostetter und H. E. Mervin[13]) von neuem bei möglichst tiefer Temperatur untersucht. Gewisse, auch früher schon gefundene Schwierigkeiten bezüglich der Umkehrbarkeit werden durch den Übergang des amorphen Calciumoxyds in die kubisch kristallinische Form erklärt.

Es galt bisher als feststehend, daß die Dämpfe der Ammoniumhaloide so gut wie vollständig dissoziiert seien. Eine neuerliche, genaue Untersuchung aber lieferte Alex. Smith und R. H. Lombard[14]) das Ergebnis, daß dies entfernt nicht zutrifft; vielmehr ist der gesättigte Salmiakdampf zwischen 280 und 330° zu 67—63 Proz. dissoziiert, Ammoniumbromid zwischen 320 und 288° zu 39—10 Proz. Ähnlich ergibt sich für den gesättigten Dampf des Phosphorpentachlorids bei 160° eine Dissoziation von nur 4 Proz. Daneben treten hier und beim Ammoniumjodid Assoziationen auf. Auch die Dampfdrucke sind gleichzeitig bestimmt und daraus die Verdampfungs- und Dissoziationswärmen abgeleitet worden.

---

[1]) Gazz. chim. **45**, I, 293, 390. — [2]) Ibid., S. 469. — [3]) Mitt. k. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde **33**, 146. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2452; vgl. auch P. Pawlowitsch, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **47**, 29. — [5]) Neues Jahrb. Mineral. **31**, 342 (Beilage). — [6]) Chem. Weekblad **12**, 312. — [7]) Z. anorg. Ch. **93**, 202. — [8]) Sill. Amer. Journ. of Sc. (4) **38**, 207. — [9]) Ibid. (4) **39**, 1. — [10]) Ibid., S. 407. — [11]) Zentralbl. Min. u. Geol. 1915, S. 449. — [12]) Konінkl. Akad. van Wetensch., Wisk. en Natk. Afd., 1915, p. 120, 546, 689, 878, 1326. — [13]) Journ. Wash. Acad. Sc. **5**, 563. — [14]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 38, 2055.

Bei einer sehr eingehenden Untersuchung der Dissoziationsdrucke, die sich über Kohle, Eisenoxydul und Eisen einstellen, hat sich nach V. Falcke[1]) herausgestellt, daß es überaus schwierig ist, definierte Gleichgewichtsdrucke zu erhalten. Zwischen den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs, amorph oder graphitisch, durch die Reaktion selbst entstanden oder im vorhinein zugesetzt, bestehen die größten Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit. Namentlich muß aber festgehalten werden, daß die metallische Phase nicht rein ist, sondern eine Lösung von Kohle bzw. Karbid in Eisen oder sogar reines Karbid. Geht man aber von der Fe, FeO, C-Kurve auf die Fe, FeO-Kurve über, so tritt eine Kohlung des Eisens nicht ein. Beides wird von S. Hilpert und Th. Dieckmann[2]) bestätigt. (Es ist aber ein stetiger Übergang vom gekohlten zum nichtgekohlten Eisen in dem Winkel zwischen beiden Kurven, d. h. in der unmittelbaren Nachbarschaft der Kohlekurve, zu erwarten. D. Ref.)

Die früher schon von R. Schenck bearbeiteten SO_2-Dissoziationsdrucke über $PbS + PbSO_4$ werden von W. Reinders[3]) erneut untersucht, mit dem Ergebnis, daß fünf verschiedene Kurven, entsprechend fünf verschiedenen basischen Phasen, unterschieden werden müssen.

Ein größeres Material von Tensionsmessungen an Ammoniakaten und Halogeniden des Anilins und Pyridins und ihrer Derivate bringen F. Ephraim[4]) mit E. Hochuli und E. Bolle zusammen; unternommen, um Erfahrungen zu sammeln, wie sich Zusammensetzung und Beständigkeit gegenseitig bedingen.

A. Smits und Bockhorst[5]) klären Unterschiede im Dampfdruck des roten oder genauer violetten Phosphors durch fehlendes bzw. vorhandenes inneres Gleichgewicht in der festen Phase auf. Bei der Dampfdruckmessung des flüssigen weißen Phosphors muß man nach denselben Autoren sehr darauf achten, daß nicht Überhitzungen entstehen durch spontane Umwandlung in violetten Phosphor.

Wenn man Natriumamalgam mit Chlorkalium reagieren läßt, stellt sich ein Gleichgewicht ein. Aus der Zusammensetzung des Natrium-Kalium-Amalgams kann man auf die Potentialunterschiede der entsprechenden einfachen Amalgame bei gleicher Konzentration schließen, indem man die Gesetze der verdünnten Lösungen anwendet. Auf diese Weise versucht G. Mc Ph. Smith[6]) die Reihenfolge der Potentiale der Alkalimetalle zu bestimmen. Weitgehende Komplexbildungen in den Amalgamen verhindern allerdings einen ganz befriedigenden Vergleich.

---

[1]) Z. Elektroch. **21**, 37. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1281. — [3]) Z. anorg. Ch. **93**, 213. — [4]) Ber. D. Chem. Ges. **46**, 624, 629, 638. — [5]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., **17**, 962; **18**, 106. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 76.

Kinetik.

Reaktionen im homogenen System.

Die fundamentale Frage der Kinetik ist diejenige nach der Reaktionsfähigkeit, wenn man darunter einen stofflichen Zustand versteht, der die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes bestimmt. Hierüber stellt E. C. C. Baly[1]) folgende Betrachtung an: Zwischen Valenzelektronen und positiven Resten besteht ein elektrisches Feld, das je nach den Umständen mehr oder weniger geschlossen ist; je weniger geschlossen das Feld, desto reaktionsfähiger die Substanz. Einfluß auf die Öffnung des Feldes haben die Lösungsmittel durch Solvation und das selektiv absorbierte Licht, daher die große Reaktionsfähigkeit in Lösungen, speziell in den elektrolytisch dissoziierten, und bei Bestrahlung.

Hatte es ursprünglich geschienen, daß der Einfluß der Temperatur auf die R. G. für alle Reaktionen ein sehr ähnlicher sei, wie ihn die sogenannte R. G. T.-Regel ausdrückt, so lehrt jetzt doch die Einzelforschung größere Mannigfaltigkeit kennen. Bei Jod-Jodat-Reaktionen entdeckte A. Skrabal[2]) Temperaturkoeffizienten ($k_{t-10}:k_t$) zwischen 100 und 0,85 und mit S. R. Weberitsch[3]) bei Brom-Bromat-Reaktionen solche zwischen 2 und 17. Diese höchst auffallenden Ergebnisse lassen sich nach Skrabal[4]) auch bereits in Regeln fassen, die folgendermaßen lauten: Äußerst langsame, stark endotherme Reaktionen haben enorm hohe Temperaturkoeffizienten; äußerst rasche, stark exotherme Reaktionen haben den Temperaturkoeffizienten Eins; mittelrasche, extrem exotherme Reaktionen haben einen echt gebrochenen Koeffizienten. Der übliche Koeffizient gilt nur gerade für die bequem meßbaren, also etwa gleich raschen Reaktionen. Offenbar stellen diese Regeln, die in ihrer Beziehung zur Wärmetönung eine gemeinsame Grundlage besitzen, eine höchst belangreiche Erweiterung unserer Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der R. G. dar. — Nahe Berührungspunkte mit der Theorie Skrabals hat diejenige von M. Trautz[5]), der mit C. J. Hinck[6]) die Bildung und den Zerfall des Nitrosylchlorids mißt und an eine mögliche Berechnung der Zerfallskonstante weitergehende Spekulationen über die Darstellung der Molarwärmen der Gase anknüpft.

Üblicherweise wird die R. G. den wirksamen Konzentrationen proportional angesetzt. Bringt man eine Lösung unter Druck, so sollte danach entsprechend der doch nur geringen Zusammendrückbarkeit

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 979. — [2]) Monatsh. Ch. **35**, 1157. — [3]) Ibid. **36**, 211, 237. — [4]) Zur Demonstration eines echt gebrochenen Temperaturkoeffizienten mit Hilfe der Landoltschen Reaktion zwischen schwefliger Säure und Jodsäure vgl. A. Skrabal, Z. Elektroch. **21**, 461. — [5]) Ibid., S. 118. — [6]) Z. anorg. Ch. **93**, 177.

auch nur eine geringe Erhöhung der R. G. zu erwarten sein. Statt dessen findet E. Cohen[1]) mit H. F. Kaiser bei der Verseifung des Äthylacetats einen immerhin erheblichen Einfluß von etwa 37 Proz. für 1500 Atm.

Über eine vergebliche Bemühung, die Größenordnung der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen in Erfahrung zu bringen, berichtet G. Kornfeld[2]), wonach die Neutralisation von Phenol und Pyridin in wässeriger Lösung noch zu schnell verläuft, als daß sie mit einer Anordnung, die $^1/_{250}$ Sekunde zu messen gestattet, verfolgbar wäre. Dagegen findet A. R. Normand[3]), daß man bei — 98° in Lösungen von Jodkalium in Methylalkohol Ionisationsänderungen messend verfolgen kann, indem sie etwa eine Minute brauchen. Mit Hilfe der R. G. T.-Regel ergibt sich daraus bei gewöhnlicher Temperatur weniger als $^1/_{100}$ Sekunde.

Wie man weiß, ist die Reaktion zwischen Permanganat und Oxalsäure eine Autokatalyse mit Induktion. A. Boutaric[4]) schlägt vor, ihre Kinetik, die ihm verwunderlich erscheint, spektralphotometrisch zu messen. Ob dies der Titration vorzuziehen ist, darf wohl bezweifelt werden.

Die Ansätze für die Geschwindigkeit von Stufenreaktionen bespricht R. Wegscheider[5]).

W. A. Bone[6]) und seine Mitarbeiter bringen explosive Gasgemische mit Anfangsdrucken bis 50 Atm. zur Explosion, wobei anscheinend nicht immer Gleichgewichte erreicht werden. Aus den Abweichungen von der Einstellung des Gleichgewichtes kann man gewisse, jedoch immerhin wenig ergiebige Schlüsse auf die verhältnismäßige R. G. des Sauerstoffs mit Methan, Äthylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff ziehen. — Weit exakter ist es, die Frage zu stellen, welchen Einfluß der Druck auf die Explosionsgrenzen hat. In dieser Weise arbeiten R. Terres und F. Plenz[7]). Steigender Druck verengt die Explosionsgrenzen; zu beiden Seiten liegt ein Gebiet unvollständiger Teilverbrennungen. — Über die Entflammungsgrenzen in Kohlenwasserstoff–Luft-Gemischen vgl. Hofsäß[8]) und Parker[9]). — Die Messung des Explosionsdruckes mit Zeigerinstrumenten leidet namentlich bei raschem Druckanstieg, wie er bei brisanten Explosionen auftritt, unter Schwingungen des Zeigers. W. Nernst[10]) entwickelt eine mathematische Theorie dieser Zeigerschwingungen.

---

[1]) Z. physik. Ch. **89**, 338. — [2]) Monatsh. Ch. **36**, 941. — [3]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 285. — [4]) Compt. rend. **160**, 711. — [5]) Monatsh. Ch. **36**, 471. — [6]) Proc. Roy. Soc. London A, **91**, 464. — [7]) Journ. Gasbel. **57**, 990. — [8]) Ibid. **58**, 73. — [9]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 328. — [10]) Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1915, S. 896.

Reaktionen im heterogenen System.

D. Reichinstein[1]) stellt eine sehr bemerkenswerte und wichtige Beziehung her zwischen der elektrolytischen Passivität der Metalle und ihrem Verhalten hei der Auflösung in Säuren unter Zusatz von Oxydationsmitteln. Bei steigender Menge der letzteren geht die Auflösungsgeschwindigkeit durch ein Maximum. Dies wird in anscheinend sehr glücklicher Weise so gedeutet, daß die Reaktion im engsten Raume in einer Oberflächenschicht vor sich geht, in der die Reaktionsteilnehmer, nämlich Sauerstoff und Metall, sich gegenseitig verdrängen, so daß als geschwindigkeitsbestimmende Konzentration in der Schicht, wo die Oxydation statthat, der Molenbruch einzuführen ist. Der entsprechende kinetische Ansatz liefert im einfachsten Falle für die R. G. die Gleichung einer Parabel. Bei anodischer Behandlung eines Metalles vertritt der elektrolytisch abgeschiedene Sauerstoff die Stelle des Oxydationsmittels. Die Theorie des Verf. erfährt nicht nur durch Passivierungsversuche eine gute, quantitative Bestätigung, sondern sie verbreitet auch, was wichtiger ist, über mancherlei disparate, bisher unverstandene Erscheinungen Licht, wie z. B. das Aufhören des Leuchtens des Phosphors bei steigendem Sauerstoffdruck und ähnliche, für die gewöhnliche Kinetik rätselhafte Fälle. — Sind in der schmalen Oberflächenschicht, wo die Reaktion sich abspielt, noch dritte Stoffe anwesend, z. B. stark adsorbierbare Stoffe (Gifte) oder Amalgamierung u. dgl., so wirken diese auch verdrängend („Ballastwirkung“) und damit herabmindernd auf die R. G., bzw. Passivität erzeugend. Einflüsse dieser Art machen sich z. B. bei der Auflösung von Metallen in Säuren bemerkbar, wie aus Arbeiten von Centnerszwer[2]) mit J. Drucker und J. Sachs hervorgeht. Bei der Auflösung von Zink und von Zink–Kupferlegierungen in Säuren beobachten sie eine Induktionsperiode, die als die Beseitigung einer passivierenden Deckschicht verstanden wird. Diese kann durch anodische Behandlung oder z. B. auch durch Amalgamieren hervorgebracht werden.

In zwei sehr interessanten Abhandlungen erörtert G. Tammann[3]) den Einfluß, den die Raumgitterstruktur der Atome in Kristallen auf die Vollziehbarkeit von Reaktionen innerhalb dieser Kristalle haben muß. Die bestimmte Anordnung im Raumgitter muß der Einstellung thermodynamischer Gleichgewichte bei gewissen kritischen Zusammensetzungen einen plötzlich eintretenden, unüberwindlichen Widerstand entgegensetzen. In anderen Fällen kann die Molekularorientierung für den glatten und raschen Ablauf von Umwandlungen im starren Zu-

---

[1]) Z. Elektroch. **21**, 359. — [2]) Z. physik. Ch. **89**, 213; Journ. de Chim. Phys. **13**, 162, 196. — [3]) Z. anorg. Ch. **90**, 297; **91**, 263.

stande bis zu den tiefsten Temperaturen herab gerade unterstützend wirken. An der Auflösung von Gold–Silber-Legierungen in Salpetersäure, an der Umwandlung von Mischkristallen von Jod- und Bromsilber, sowie an der von Austenit in Martensit, von magnetischen Umwandlungen u. dgl. zeigt Tammann, wie in bestimmten Fällen reaktionskinetische Eigenheiten auf strukturelle Ursachen zurückzuführen sind.

P. Othmer[1]) findet, daß die Unterkühlungszeit auf die Zahl der Kristallisationskerne in einer kristallisierenden Schmelze Einfluß hat, woraus auf molekulare zeitliche Änderungen in den unterkühlten Schmelzen geschlossen wird, die die Kristallisation vorbereiten.

Daß Platinbleche als Katalyte für Wasserstoff und Sauerstoff durch eine adhärierende Lösungsschicht hindurch wirken, zeigt J. Eggert[2]) durch Versuche, die auch eine Erklärung liefern für die seit Grove übliche Anordnung von Wasserstoffelektroden, die darin besteht, daß man den größeren Teil der Elektrode im Gasraum hängen läßt.

Bei heterogenen Gasreaktionen hat man es häufig mit der Diffusion eines Gases durch adsorbierte Schichten zu tun. So auch nach H. Freundlich und Bjercke[3]) bei der Oxydation von an Kohle adsorbiertem Phenylthioharnstoff.

Bei sehr verdünnten Gasen tritt das durch die kinetische Gastheorie geforderte Verhalten immer deutlicher hervor. So soll nach J. Langmuir[4]) die Geschwindigkeit, mit der hochverdünnte Gase mit Metallfäden in Glühlampen reagieren, durch die Zahl der auf die Drahtoberfläche hinstürzenden Gasmoleküle bestimmt sein.

Katalyse und Fermentationen.

Der Satz, daß ein Katalyt das Gleichgewicht nicht verschieben darf, kann nur Anwendung finden auf reine Kontaktwirkungen. Sobald der Katalyt mit dem reagierenden System in Verbindung tritt, muß er notwendig auch das Gleichgewicht beeinflussen. So finden Poma und Albanico[5]), daß die Säurehydrolyse der Ester durch Lithiumchlorid im Sinn und Gegensinn beschleunigt wird, aber nicht in gleichem Maße, so daß eine Gleichgewichtsverschiebung herauskommt. — Daß die Wirkung der Säuren auf die Esterkatalyse sich aus zwei Summanden zusammensetzt, wovon zwar der eine, vom Wasserstoffion herrührende, für alle Säuren gleich ist, der andere, von der undissoziierten Säure herrührende, aber um so stärker ist, je stärker die Säure dissoziiert und je größer dabei ihre Abweichung vom Ostwaldschen Ver-

[1]) Z. anorg. Ch. **91**, 209. — [2]) Z. Elektroch. **21**, 349. — [3]) Z. physik. Chem. **91**, 1. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1139. — [5]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **24**, I, 747.

dünnungsgesetz ist, wird in Übereinstimmung mit Snethlage von E. Ramstedt[1]) bestätigt. Auch H. M. Dawson und Cl. K. Reiman[2]) behandeln die katalytische Umlagerung des Acetons durch Wasserstoffion und Salze von diesem Standpunkt. — Über Messungen des Temperaturkoeffizienten der Inversion des Rohrzuckers durch Salzsäure vgl. A. Lamble und W. C. Mc. Lewis[3]).

Die Streitfrage, ob bei den Hydrierungen mit metallischem Nickel und mit Nickeloxyd die katalytische Wirksamkeit dem einen oder anderen Stoffe in Wirklichkeit zukomme, glauben J. R. Senderens und J. Aboulenc[4]) dahin beantworten zu sollen, daß wenigstens bei den Hydrierungen auf nassem Wege beide Stoffe wirksam zu sein vermögen.

Für die richtige Würdigung der Fermentationen spielt der Nachweis eine sehr wichtige Rolle, daß ein Ferment sowohl aufbauend, wie abbauend wirken kann. Mehrere neue Fälle dieser Art werden berichtet. H. E. Armstrong und H. W Gosney[5]) erreichen durch Lipase das Fettspaltungsgleichgewicht von beiden Seiten in befriedigender Weise. Sie arbeiten mit Ölsäure und Glycerin. E. Bourquelot[6]), der seine Glykosidsynthesen mit Emulsin fortsetzt[7]), bringt für eine Glykosidase Beweise der gleicherweise synthetisierenden wie hydrolysierenden Wirksamkeit. Auch V. K. Krieble[8]) kann ein richtiges umkehrbares Gleichgewicht des Benzaldehydcyanhydrins mit seinen Spaltungsprodukten unter dem Einfluß einer „Oxynitrilase" feststellen.

Die wichtigste Frage der Fermentchemie ist aber die nach der chemischen Natur der Fermente. In bezug hierauf ist im Berichtsjahre ein wichtiger Fortschritt durch Eugen Herzfeld[9]) angebahnt worden, wonach die proteolytischen Fermente Gemische von Aminosäuren und Polypeptiden, also Abbauprodukte der Eiweißkörper, sind. Sonach verläuft die peptische und tryptische Verdauung nach dem Schema der Autokatalyse. Gleichgewichte werden erreicht und Reversionen (Plastidinbildungen) beobachtet mit künstlichen, aus Aminosäuren oder Peptonen bereiteten, fermentoiden Mischungen. Der Schleier, hinter dem sich bisher die Natur der Fermente verbarg, ist gelüftet. Es stellt sich heraus, daß Fermente ganz gewöhnliche und zudem wohlbekannte Stoffe sind, deren fein abgestimmte Wirkungen mehr auf Mischungen und auf zusätzlichen Bedingungen beruht als auf einem geheimnisvollen chemischen Aufbau. — Die Spezifität der aufbauenden oder abbauenden proteolytischen Fermente scheint jetzt in nichts anderem, als in einem

---

[1]) Meddel. Vetensk. Nobelinstitut, Stockholm **3**, 1. — [2]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 1426. — [3]) Ibid., S. 233. — [4]) Bull. Soc. Chim. de France (4) **17**, 14. — [5]) Proc. Roy. Soc. London, B, **88**, 176. — [6]) Compt. rend. **160**, 214, 571, 674, 823. — [7]) Journ. Pharm. Chim. (7) **10**, 361; Compt. rend. **160**, 742; **161**, 184; Ann. Chim. (9) **3**, 287. — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2205. — [9]) Biochem. Z. **68**, 402.

bevorzugten Mischungsverhältnis der wirksamen Aminosäuren und Polypeptide zu bestehen. Für die synthetische Wirkung legt E. Abderhalden [1]) neuerdings großes Gewicht auf die Spezifität der benötigten Fermente. Für die abbauende Wirkung existiert allerdings nach den Arbeiten von E. Herzfeld [2]) und anderer sicher keine so weitgehende Spezifität, als E. Abderhalden bewiesen haben wollte. Auch A. J. Ewart [3]) wendet sich in einer vergleichenden Studie über organische und anorganische Oxydasen (Metallsalze) gegen die übertriebene Spezifität, die den organischen Fermenten gerne zugeschrieben wird.

Ein zweites ist bei Herzfelds [4]) Untersuchungen über die proteolytischen Fermente festgestellt worden, nämlich, daß reine Eiweißkörper stets unlöslich sind; die gewöhnlich löslich angetroffenen Eiweiße sind Peptisationen, hervorgerufen durch die Gegenwart von Abbauprodukten. Jede Eiweißgerinnung ist die Beseitigung dieser peptisierenden Stoffe. Eben darin besteht z. B. die Wirkung des Thrombins. Demgemäß ist auch die enzymatische Proteolyse in die Grenzfläche der Kolloidteilchen zu verlegen, übrigens in Übereinstimmung mit dem von W. M. Bayliss [5]) betonten Umstande, daß alle Fermentationen sich an Oberflächen abspielen. Für die Kinetik solcher Oberflächenreaktionen wird der Reichinsteinsche Verdrängungseffekt [6]) wohl im Auge zu behalten sein.

Schon in seiner Abhandlung über die proteolytischen Fermente weist E. Herzfeld [7]) darauf hin, daß die dort gefundene chemische Beziehung des Fermentes zu seinem Substrat wahrscheinlich allgemeiner gilt und zwar zunächst auch für die diastatischen Fermente. Das heißt: die diastatischen Fermente sind wahrscheinlich irgendwelche Abbauprodukte der Kohlenhydrate. Diese Vermutung erfährt durch jüngste Mitteilungen von Panzer [8]) eine ganz unabhängig entstandene Stütze, wonach man aus Milchzucker und anderen Kohlenhydraten diastatisch wirkende Stoffe erhalten kann durch bloße hydrolysierende Behandlung mit Salzsäure und Ammoniak.

Dieselbe Anschauung, daß nämlich die Fermente mit den Abbauprodukten fermentierender Stoffe in nächster chemischer Beziehung stehen und somit die Fermentationen auf Autokatalysen von mehr oder minder verwickelter Beschaffenheit hinauskommen, dringt auch bereits bis zur alkoholischen Gärung durch. M. Oppenheimer [9]) und C. Neuberg und E. Schwenk [10]) finden eine erregende Wirkung der

---

[1]) Fermentforschung **1**, 47. — [2]) D. med. Wochenschr. **41**, 1151. — [3]) Proc. Roy. Soc. London, B, **88**, 284. — [4]) Biochem. Z. **70**, 262; **71**, 268. — [5]) Journ. of Physiol. **50**, 85. — [6]) Dieses Jahrb. XXV, S. 82 (1915). — [7]) Biochem. Z. **68**, 402. — [8]) Z. physiol. Ch. **93**, 316, 339. — [9]) Ibid., S. 235. — [10]) Biochem. Z. **71**, 1, 104, 135.

Salze der Brenztraubensäure und anderer α-Ketosäuren. Nun aber erfährt man gleichzeitig, daß das wasserlösliche Co-Enzym der Hefe die Eigenschaften der Salze der α-Ketosäuren hat, und daß es in der Tat in seiner Wirkung durch eine künstliche Mischung von Salzen dieser Säuren ersetzt werden kann.

Was die chemische Natur der Katalase anbetrifft, so soll es nach P. Waentig[1]) ein Eiweißkörper sein, da sie durch Trypsin zerstört wird. Aldehydcharakter kommt nach J. Bach[2]) weder der Katalase, noch der Peroxydase zu.

Eine aufklärende, gute Untersuchung der Geschwindigkeit der Hydrolyse des Harnstoffs durch Urease aus Sojabohnen liefert D. van Slyke mit G. E. Cullen und E. Zacharias[3]). Die Arbeit beweist, daß der Verlauf der Fermentation, auf den die Azidität der Lösung von großem Einfluß ist, in zwei Stufen vor sich geht, von denen die erste in der Verbindung von Harnstoff mit der Urease und die zweite in der Hydrolyse dieser Verbindung besteht.

Thermochemie.

Der gegenwärtige Stand der Thermometrie erfährt in dem Buche von F. Henning, „Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung“[4]) eine gediegene und zuverlässige Schilderung. — L. Holborn[5]) bespricht die Temperaturfixpunkte, auf die man sich in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Eichung von Thermometern geeinigt hat. Über die vom Bureau of Standards in Washington empfohlenen thermometrischen Fixpunkte siehe Chem. Z. 1916, I, 596. — Th. W. Richards[6]) empfiehlt Benzol als thermometrischen Fixpunkt (Schmelzpunkt 5,483 $\pm$ 0,002) speziell zur Eichung von Beckmann-Thermometern. — Um Kaliberfehler von Thermometern bei kalorimetrischen Messungen im Intervall von 16—20° C zu eliminieren, empfiehlt Th. W. Richards[7]) eine Kalibrierung vermittels der Verdünnungswärme der Salzsäure. — W. P. White[8]) macht darauf aufmerksam, daß bei Präzisionsthermoelementen für kalorimetrische Zwecke die Drähte besonders auf Homogenität zu prüfen sind.

Über eine Zwei-Kalorimeter-Anordnung zur thermoelektrischen Differenzialbestimmung der Temperatur vgl. W. P. White[9]). — Über die Fehler und Korrektionsmethoden der gewöhnlichen Bombenkalorimetrie bei der Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen verbreitet sich

[1]) Fermentforschung **1**, 165; Z. physiol. Ch. **93**, 228. — [2]) Arch. Sc. phys. et nat. Genève **39**, 59. — [3]) Journ. of biol. Ch. **19**, 141, 181. — [4]) Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1915, S. 297. — [5]) Z. Elektroch. **21**, 559. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1825. — [7]) Ibid. **37**, 81. — [8]) Ibid. **36**, 2292. — [9]) Ibid., S. 2313.

G. N. Huntly [1]). — W. Swientowslawski [2]) empfiehlt zur Eichung der Kalorimeterbombe die Verbrennung der Benzoesäure. — W. Swientowslawski und J. Pakowicz [3]) schildern die Konstruktion ihres adiabatischen Kalorimeters. — Th. W. Richards und J. Barry [4]) messen im adiabatischen Kalorimeter einige Verbrennungswärmen auf etwa 0,5 Prom. genau.

W. Jaeger und H. v. Steinwehr [5]) bestimmen den genauen Wert der Kalorie in Wattsekunden auf vier Stellen genau zu 4,1842 bei 15° C.

Von speziellen kalorimetrischen Bestimmungen sei auf die folgenden hingewiesen: W. G. Mixter [6]) verwendet seine Natriumperoxydmethode zur Bestimmung von Hydratwärmetönungen. O. Ruff und L. Friedrich [7]) messen die Bildungswärmen der Oxyde und Chloride des Vanadins; E. Voisenet [8]) diejenige von Akrolein und Metakrolein.

S. Valentiner und J. Wallot [9]) prüfen die Formel von Grüneisen über die Konstanz des Verhältnisses vom Ausdehnungskoeffizienten zur Atomwärme; W. Herz [10]) prüft einige weniger bekannte Beziehungen zwischen Schmelzpunkt, Schmelzwärme zum Atomgewicht und Molarvolumen. A. Leduc [11]) versucht das Verhältnis C_p/C_v bei Gasgemischen aus einer Zustandsgleichung berechenbar zu machen. J. M. Crofts [12]) benutzt die Erhöhung des Entflammungspunktes von Knallgas durch Zusatz indifferenter Gase zur Bestimmung der spezifischen Wärme der letzteren in dem dieser Methode zugänglichen, allerdings engen Intervall von 500° bis höchstens 700°.

Sehr niedrig temperierte Flammen erhält A. Leighton [13]) mit Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff mit Äther oder Schwefelkohlenstoff.

Elektrochemie.

Elektrische Leitung.

a) Flüssige Lösungen. Mit Hilfe von Kohlrauschs empirischer Beziehung $(\sqrt[3]{v})$ ermittelt Heydweiller [14]) die Beweglichkeiten mehrwertiger Kationen, und zwar von: Be, Al, Cr, Mn'', Fe'', Fe''', Ni, Co, La, Sm, Th. — Die Genauigkeit der Methoden zur Bestimmung des Grenzwertes der Leitfähigkeit schwacher und mittelstarker Elektrolyte erörtert C. G. Derick [15]). Die Vergleichung eines genauen Zahlen-

[1]) The Analyst 40, 43. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 46, 935. — [3]) Ibid., S. 1284, 1293, 1302. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 993. — [5]) Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1915, S. 424. — [6]) Sill. Amer. Journ. Sc. (4) 40, 23. — [7]) Z. anorg. Ch. 89, 279. — [8]) Bull. Soc. Chim. de France (4) 17, 34. — [9]) Ann. Phys. (4) 46, 837. — [10]) Z. anorg. Ch. 89, 397. — [11]) Compt. rend. 160, 118. — [12]) Journ. Chem. Soc. London 107, 290, 306. — [13]) Journ. physik. Ch. 18, 619. — [14]) Z. physik. Ch. 89, 281. — [15]) Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 2268.

materiales ergibt als zuverlässigsten Wert für die Beweglichkeit des Wasserstoffions bei 25° 347 rez. Ohm. — Die Unterschiede in den Dissoziationswerten der Salze nach den osmotischen und Leitfähigkeitswerten und ihre üblichen Erklärungen bespricht C. H. Sluiter[1]).

J. Carvallo[2]) ist bemüht, obere Grenzwerte für die Eigenleitfähigkeit hochgereinigter Flüssigkeiten, wie Aceton, Blausäure, Alkohole, Schwefeldioxyd aufzustellen. — J. N. Pearce[3]) teilt umfangreiche Messungen der Leitfähigkeit von Salzen in nichtwässerigen Lösungen mit. Vielfach wird sinkende Äquivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung beobachtet. — Indem durch Zusätze von Aceton und Glycerin zu wässerigen Lösungen die Fluidität weitgehend geändert wird, läßt sich nach P. B. Davis, W. S. Putnam und H. C. Jones[4]) erkennen, daß diese für die Ionenbeweglichkeit ein ganz maßgebender Faktor ist. — Doroschewski und Dworshantschik[5]) teilen Leitfähigkeiten in Wasser-, Äthyl- und Methylalkoholgemischen mit. — Für die Leitfähigkeit geschmolzener Salzgemische findet Sandonini[6]) dann erhebliche Abweichungen vom annähernd additiven Verhalten, wenn die Schmelzkurve die Existenz von Verbindungen in der Schmelze nahelegt.

b) Metalle. Die Theorie der elektrischen Leitung der Metalle steht vor der Frage, ob es angeht, die Elektronen der Metalle wie ein im Metall gelöstes Gas zu behandeln. Eine Schwierigkeit bildet die mangelnde Wärmekapazität der Elektronen. Dieser Umstand veranlaßt F. A. Lindemann[7]), diese Auffassung zu verwerfen und die Elektronen eine Art weitmaschiger Raumgitter bilden zu lassen, das einem Kristall von sehr tiefer Temperatur und demgemäß verschwindender Wärmekapazität entsprechen soll. Verf. behandelt die elektrischen und verwandten Eigenschaften der Metalle von diesem Standpunkte.

E. D. Campbell und R. Atkinson[8]) finden, daß die Leitfähigkeit von Stahl dem Gehalt an Eisenkarbid umgekehrt proportional sei.

c) Gase. Indem J. C. Mc Lennan und H. G. Murray[9]) auf dem gefrorenen Ontariosee ein Elektroskop in ein Gehäuse aus Eis einbauen, erkennen sie, daß die sogenannte „Restionisation" der Luft wahrscheinlich nicht dieser selbst, sondern wechselnden Umgebungseinflüssen zugeschrieben werden muß. — Nach M. Wellisch[10]) bestehen

---

[1]) Chem. Weekblad **12**, 176. — [2]) Ann. Phys. (9) **2**, 185. — [3]) Journ. Phys. Chem. **19**, 14; vgl. auch F. H. Getman und V. L. Gibbons (Ltf. von CdJ_2 in Alkoholen), Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1990. — [4]) Z. physik. Ch. **90**, 481. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1676. — [6]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **24**, 1676. — [7]) Phil. Mag. (6) **29**, 127. — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2039. — [9]) Phil. Mag. (6) **30**, 415, 428. — [10]) Sill. Amer. Journ. Sc. (4) **39**, 583.

die negativen Ionen in trockener Luft zum Teil aus Elektronen, zum Teil aus Gasionen, doch so, daß die ersteren mit zunehmendem Druck rasch abnehmen. Die freien Elektronen, z. B. in Wasserstoff oder Stickstoff, werden nach Haines[1]) durch Verunreinigungen rasch abgefangen. — J. A. Pollock[2]) findet in ionisierter Luft Gasionen von mittlerer Größe, die bei gewissen Werten des Wasserdampfdruckes existenzfähig sind und durch eine Art Adsorption von Wasserdampf auf kleinen Gasionen entstanden zu denken wären. — Bei höheren Drucken nimmt nach J. C. Mc Lennan und D. A. Heys[3]) die Ionenbeweglichkeit in Luft langsamer als proportional ab.

Elektromotorische Kräfte.

Die wahrscheinlich wichtigste Arbeit dieses Kapitels besteht in den „mit dem Kapillarelektrometer gemessenen absoluten Potentialen" von E. Newberg[4]). Derselbe nimmt Lippmannsche Elektrokapillarkurven auf mit gesättigten wässerigen und alkoholischen Lösungen von Chlornatrium und Salmiak. Er findet, daß die absoluten Potentialsprünge des Quecksilbers in entsprechenden gesättigten Lösungen einander gleich sind. Gegen die gesättigten Chlornatriumlösungen beträgt es + 0,483 Volt.

Dieses Ergebnis soll eine gewisse Theorie von A. Lapworth[5]) bestätigen, die mit den Affinitäten der Ionen zu Lösungsmitteln arbeitet. Es hat aber auch unabhängig davon eine unter Umständen weittragende Bedeutung. Gesättigte Lösungen sind solche, die im Verteilungsgleichgewicht stehen. Wenn in zwei solchen Lösungen der Potentialsprung Metall:Kation gleich ist, so kann an der Phasengrenze der beiden Lösungsmittel (nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes) keine Potentialdifferenz bestehen. Es würden dann also spezifische Ionenteilungskoeffizienten wegfallen, was früher schon von anderer Seite zu vertreten versucht wurde[6]). Zugleich ist es alsdann möglich, die Normalpotentiale oder elektrolytischen Lösungsdrucke in allen Lösungsmitteln zu erfahren durch Bestimmung der in Betracht kommenden Teilungsverhältnisse und Ionenkonzentrationen in den nichtwässerigen Lösungsmitteln. Weiterhin erfährt die Natur der Potentialdifferenzen, die an der Grenze zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten meßbar sind, eine Klärung. Zurzeit ist sie noch strittig. Während die Mehrzahl der Autoren[7]) darin den Effekt einer Ionenadsorption erblicken, führt R. Beutner[8]) die fragliche Potentialdifferenz auf spezi-

---

[1]) Phil. Mag. (6) **30**, 503. — [2]) Ibid. (6) **29**, 636. — [3]) Ibid. (6) **30**, 484. — [4]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 852, 1520. — [5]) Ibid., S. 857. — [6]) E. Baur, Z. Elektroch. **11**, 936; **12**, 725. — [7]) Vgl. z. B.: Powis, Z. physik. Ch. **89**, 91, 179. — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2045; Elektroch. Z. **22**, 177.

fische Ionenverteilungskoeffizienten zurück, während H. Rohonyi[1]) in ihnen lediglich Diffusionspotentiale erblickt an der Grenze einer elektrolythaltigen, im allgemeinen wässerigen, und einer zweiten, praktisch elektrolytfreien Phase, gegen die die Ionen aus der ersten Phase diffundieren. Eine endgültige Entscheidung der für viele Erscheinungsgebiete wichtigen Frage steht noch aus. —

Ein erstes Ergänzungsheft der überaus schätzenswerten Potentialsammlung der Deutschen Bunsengesellschaft hat F. Auerbach[2]) herausgegeben.

E. Cohen und Heldermann[3]) behandeln im Anschluß an eine Abhandlung v. Steinwehrs[4]) die noch übrigen kleinen Differenzen zwischen der E. M. K. und der kalorimetrisch ermittelten chemischen Energie des Weston-Normalelementes.

Ein beachtenswerter Vorschlag ist derjenige von G. Sh. Forbes und E. P. Bertlett[5]), bei der Bestimmung von Oxydationspotentialen, wo es angängig ist, Quecksilberelektroden zu verwenden. Sie stellen sich schneller und zuverlässiger ein, als die üblichen Platinelektroden. Die Autoren bestimmen auf diese Weise das Stanno-Stannipotential zu + 0,426 Volt. — Ebenfalls methodisch interessant ist die Potentialbestimmung des Rubidiums von G. N. Lewis und W. S. Argo[6]). Die Autoren messen zunächst Rubidiumamalgame gegen wässerige Rubidiumsalzlösung, sodann dieses Amalgam gegen reines Rubidium zwischen einer Lösung von Rubidiumjodid in Äthylamin und Ammoniak. Sie erhalten so für das Normalpotential — 3,205 Volt. — Um die E. M. K. von Calciumamalgamen messen zu können, benutzt L. Cambi[7]) methylalkoholische Lösungen von Calciumchlorid bei — 80° in Verbindung mit einer konstanten Kalomelelektrode in 0,027 n.-Methylalkohol, deren absolutes Potential zu + 0,288 Volt angegeben wird. — Über gewisse Schwierigkeiten in der Reproduzierbarkeit der Kadmiumpotentiale vgl. F. H. Getman und V. L. Gibbons[8]).

Was die Konzentrationsketten anbetrifft, so messen G. Sh. Forbes und F. O. Anderegg[9]) solche mit Chlorsilber bei steigenden Mengen von Kalium- und Natriumchlorid, wobei sie die Absicht verfolgen, rückwärts die Dissoziationsgrade der Alkalichloride zu berechnen, um sie mit den aus der Leitfähigkeit abzuleitenden zu vergleichen. Die Übereinstimmung ist nicht ganz vollständig. — Mc Innes und K. Parker[10]) vergleichen Konzentrationsketten mit und ohne Überführung dadurch,

---

[1]) Biochem. Z. **66**, 231, 248. — [2]) Abhandl. D. Bunsen-Gesellsch., Nr. 8, Halle 1915. — [3]) Z. physik. Ch. **89**, 287. — [4]) Ibid. **88**, 229. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2030; **37**, 1201. — [6]) Ibid. **37**, 1983. — [7]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **23**, II, 606; **24**, I, 817. — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 953. — [9]) Ibid., S. 1676. — [10]) Ibid., S. 1445.

daß z. B. für Chlorkaliumlösungen ein Kaliumamalgam zwischengeschaltet wird. — H. A. Melander[1]) gibt strenge Ableitungen der Diffusionspotentiale für unvollständige Dissoziation.

Das von K. A. Hofmann und Ritter[2]) beschriebene Kohleelement wird von A. Thiel[3]) bezüglich des Chemismus seiner Stromlieferung zergliedert.

Thermoelemente aus Platin und Zinnselenid ($SnSe_2$), die bei 600° wirksamer Temperaturdifferenz rund 0,25 Volt Spannung besitzen, baut H. Pélabon[4]). — J. Guyot[5]) berichtet über den Einfluß von spurenhaften Verunreinigungen mit unlöslichen organischen Substanzen auf den Voltaeffekt eines Metalles, z. B. Gold, gegen reines Wasser. — St. Procopiu[6]) findet eine E.M.K. zwischen zwei drahtförmigen metallischen Elektroden in Wasser, wenn sie gegeneinander bewegt werden.

Elektrolyse.

Wertvolle Messungen über die Zersetzungsspannung einer größeren Anzahl geschmolzener Alkali- und Erdalkalisalze bei mehreren Temperaturen teilen B. Neumann und E. Bergoe[7]) mit. Dies gestattet den Autoren, die absoluten Potentiale und deren Temperaturkoeffizienten für die Metalle der Alkalien auszuwerten.

Das im Silbercoulometer ausgeschiedene Silber enthält nach Th. W. Richards und Anderegg[8]), Spuren von Salzeinschlüssen, die man durch richtig geleitetes Glühen ohne sonstigen Gewichtsverlust vermeiden kann. Durch Berücksichtigung dieser Fehlerquelle wäre die legale Konstante von 1,1180 mg Ag für 1 Coulomb herabzusetzen auf 1,1179 mg.

Spuren von adsorbierbaren, namentlich auch kolloiden Substanzen haben auf die Metallabscheidung in elektrolytischen Bädern einen deutlichen, die Dichtheit des Niederschlages im allgemeinen befördernden Einfluß. A. Mazzucchelli[9]) untersucht in dieser Hinsicht die Wirkung der organischen Basen auf Zinkniederschläge und auf die Wasserstoffentwickelung an Platinelektroden. In Verschiebungen der Polarisation spricht sich eine gewisse polarisierende Wirkung der Adsorption aus.

Der eigentümliche Oberflächeneffekt bei der kathodischen Abscheidung von Zink, den Freundlich und Novikow[10]) beschrieben haben, wird von A. Titow und S. Levi[11]) weiter untersucht. Er besteht in einer Wachstumsform des Zinks entlang der Oberfläche des Bades.

---

[1]) Z. physik. Ch. **90**, 59. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **47**, 2233. — [3]) Z. Elektroch. **21**, 325. — [4]) Ann. Phys. (9) **3**, 97. — [5]) Compt. rend. **159**, 307. — [6]) Bull. sect. scient. de l'Acad. de Roumaine **3**, 187. — [7]) Z. Elektroch. **21**, 143, 152. — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 7. — [9]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **23**, II, 503; **24**, I, 139. — [10]) Z. Elektroch. **16**, 394. — [11]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 909.

Bei der Elektrolyse von vornehmlich Haloidsalzen entstehen an Anoden aus Quecksilber, Zinn, Kadmium, Kupfer und Blei häufig unlösliche Überzüge, die sich unter Lumineszenzerscheinungen bilden. Diese beschreiben W. D. Bancroft und H. B. Weiser[1]).

Beim Durchtritt des Stromes durch die Grenze zwischen einer konzentrierten und verdünnten Salzlösung tritt wegen der Beteiligung der Ionen des Wassers freie Säure bzw. freies Alkali in der Grenze auf. Dieses sogenannte „Hermannsche Phänomen“ wird von G. S. Walpole[2]) des weiteren untersucht.

Gerade nachdem in der Frage der Passivität eine annehmbare Einhelligkeit der Meinungen erzielt war, dahingehend, daß die Vorbedingung des passiven Zustandes einen reaktionskinetischen Grund hat (kleine anodische Lösungs- bzw. Oxydationsgeschwindigkeit) und daß die fertige Passivität in einer oberflächlichen Sauerstoffbelegung besteht, Ansichten, für die neuerdings wieder H. G. Byers und S. C. Langdon[3]) eintreten, trat A. Smits[4]) auf, um auf ältere Anschauungen zurückzugreifen, die darin bestehen, stoffliche Veränderungen im Metall selbst für die Passivität verantwortlich zu machen. Zusammen mit Aten behandelt er jetzt zunächst die Passivität des Eisens.

Auf die Elektroendosmose üben die gelösten Salze, insbesondere die Azidität, einen Einfluß, der nach Art und Richtung von A. Bethe und Th. Toropow[5]) aus der Adsorption der Ionen am Diaphragma erklärt wird.

Wechselstrom, der keine chemischen Veränderungen hervorbringt, wie wir ihn z. B. bei den üblichen Leitfähigkeitsmessungen nach Kohlrausch verwenden, darf natürlich auch keine Polarisation hervorbringen. Kann man aber solche nachweisen, so sind sie ein Merkmal stattgefundener chemischer Veränderungen. Indem J. C. Gosh[6]) mit Wechselzahlen von 30000 pro Minute arbeitet, gelingt es ihm unschwer, bei zahlreichen, einigermaßen leicht polarisierbaren Zellen, solche Wechselstrompolarisationen festzustellen, die dann auch die Gleichstrompolarisation bei Anwendung von Wellenstrom (Überlagerung von Gleich- und Wechselstrom) beeinflussen.

Gasentladungen.

Einerlei, ob nun wirklich auch im allerreinsten Stickstoff oder nur in dem mit Sauerstoffspuren verunreinigten Stickstoff durch Gas-

[1]) Journ. Phys. Chem. **18**, 762. — [2]) Proc. Roy. Soc. London A **91**, 134. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2004. — [4]) Z. physik. Ch. **90**, 723. — [5]) Ibid. **89**, 597; über Elektroendosmose vgl. auch H. G. Byers und C. H. Walter, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2284. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2333; **37**, 733.

entladungen jene gelbe bis orangefarbene Lumineszenz erregt wird, die in den letzten Jahren Gegenstand eifriger Untersuchung war[1]), — es wird der lumineszierende Stickstoff hauptsächlich deswegen als „aktiver" Stickstoff bezeichnet, weil er mit mannigfaltigen anderen Stoffen, die mit ihm zusammentreffen, in chemische Verbindung treten kann. Es entstehen Nitride, Cyan, Blausäure und Stickoxyde. Weitere Mitteilungen darüber machen R. J. Strutt[2]), Jevons[3]), A. König[4]).

E. Briner[5]) untersucht die Ammoniakbildung unter wechselnden Bedingungen im Lichtbogen, in Funken und in der stillen Entladung, um die Anteile der thermischen und elektronischen Einflüsse herauszubekommen. Im Lichtbogen verschwinden die letzteren.

Nach St. Sachs[6]) kann man in Ozonröhren, die mit verschiedenen Gasen gespeist werden, chemische Reaktionen unter dem Einfluß von stillen Entladungen an der Änderung der scheinbaren Kapazität erkennen. — G. Lechner[7]) bestätigt die Regel von Warburg und Leithäuser, daß die Ozonbildung in Ozonisatoren der durch den Gasraum fließenden Elektrizitätsmenge ungefähr proportional ist. — Ähnlich findet B. Thieme[8]), daß Flammen, durch welche Gleich- oder Wechselstrom gesendet wird, an den Elektroden eine der Stromstärke proportionale Menge Kohle zur Abscheidung bringen.

Dielektrisches und magnetisches Verhalten.

N. Lyon[9]) bestimmt die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung für Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äthyläther, Kumol, α-Bromnaphtalin, Nitrobenzol.

J. D. Canwood und W. E. Turner[10]) messen die Dielektrizitätskonstante einer großen Anzahl organischer Solvenzien beim Schmelz- und Siedepunkt.

H. Rubens[11]) mißt das Reflexionsvermögen für langwellige Reststrahlen bei einer Reihe von Salzen wie Kalkspat, Gips und die Haloidsalze der Alkalien, des Thalliums, Bleies und Silbers und findet Maxwells Beziehung zur Dielektrizitätskonstante der betreffenden Stoffe für die langwellige Strahlung durchweg sehr annähernd erfüllt.

B. Cabrera und E. Moles[12]) berechnen aus der magnetischen Suszeptibilität von Lösungen von Kupfersalzen die Magnetonenzahl des

[1]) Dieses Jahrb. XXI, 64 (1911); XXII, 51 (1912); XXIII, 72 (1913); XXIV, 68 (1914). — [2]) Proc. Roy. Soc., London A **91**, 303. — [3]) Ibid., S. 120. — [4]) Z. Elektroch. **21**, 267. — [5]) Journ. chim. phys. **12**, 526, 584; **13**, 18. — [6]) Ann. Phys. (4) **47**, 886. — [7]) Z. Elektroch. **21**, 309. — [8]) Z. physik. Ch. **89**, 693. — [9]) Ann. Phys. (4) **46**, 753. — [10]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 276. — [11]) Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1915, S. 4. — [12]) Arch. Sc. phys. et nat. Genève (4) **40**, 284.

Kupriions zu rund 10. — Über die Variation des Diamagnetismus bei homologen Reihen metallorganischer Verbindungen vgl. P. Pascal[1]. — E. Wedekind und C. Horst[2]) messen die Magnetisierbarkeit der Oxyde von Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran. — J. Lifschütz und E. Rosenbohm[3]) finden, daß Umlagerungen, die z. B. an Farbänderungen bei organischen Substanzen erkennbar sind, auch eine Änderung der magnetischen Suszeptibilität nach sich ziehen. Für den Grad der Änderung ist aber die Größe der Änderung der Valenzverteilung maßgebend, die in der Farbänderung weniger zum Ausdruck kommt.

Ob das Vorzeichen der magnetischen Doppelbrechung in Eisenhydroxydsolen positiv oder negativ ausfällt, hängt nach L. Tieri[4]) von der Teilchengröße im Sol ab.

Zwischen einer magnetisierten und nicht magnetisierten Eisenelektrode besteht eine E.M.K., deren Verhalten bei Kurzschluß E. Gaicu[5]) untersucht.

Photochemie.

Spektroskopie.

a) Emission. Ohne auf die elementaren Linienspektren im einzelnen einzugehen, sei nur auf die systematischen Wellenlängenmessungen der Elemente im Infrarot (von λ 6400 bis λ 8600) von J. M. Eder[6]) hingewiesen. Es werden die Bogenspektra von Li, Na, K, Cs, Rb, Ca, Sr, Ba, Zr, La, Ce mitgeteilt.

Die Theorie der Spektralserien ist 1913 durch N. Bohr[7]) auf eine neue Grundlage gestellt worden, die Rydbergs universelle Konstante aus dem elementaren Wirkungsquantum Plancks abzuleiten gestattete. Im Berichtsjahre beschäftigen sich mit der Theorie der Serien H. S. Allen[8]) und J. W. Nicholson[9]).

Der Doppler-Effekt an Kanalstrahlen wird von K. Friedersdorff[10]) und von J. Stark und Luneland[11]), der Stark-Effekt an Serienlinien von G. Wendt[12]) und J. Stark[13]) weiter verfolgt. Bei der dritten Nebenserie des Lithiums findet J. Stark[14]) eine Polarisierung der Emission durch den Einfluß eines elektrischen Feldes, woraus zu schließen wäre, daß das entsprechende Emissionszentrum im Atom einen polaren Bau hat.

[1]) Compt. rend. **159**, 129. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 105. — [3]) Z. Elektroch. **21**, 499. — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **24**, I, 330. — [5]) Bull. sect. scient. Acad. Roumaine **3**, 171. — [6]) Sitzungsber. k. k. Akad. Wiss. Wien **123**, IIa, 23. — [7]) Phil. Mag. (6) **26**, 1, 476. — [8]) Ibid. (6) **29**, 40. — [9]) Proc. Roy. Soc. London A, **91**, 255. — [10]) Ann. Phys. (4) **47**, 737. — [11]) Ibid. (4) **46**, 68. — [12]) Ibid. (4) **45**, 1257. — [13]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1914, 427. — [14]) Ann. Phys. (4) **45**, 210.

Eine besondere Art von Einlinien-Spektren erhält man in Dämpfen von Quecksilber, Zink und Kadmium, wenn durch sie ein Elektronenstrom mit einer bestimmten Minimalspannung hindurchgeht. Diese Spektren sind besonders interessant, weil sich herausstellt, daß die kinetische Energie des zur Erregung dienenden Elektrons dem Planckschen Elementarquantum für die emittierte Wellenlänge gleich ist. Nachdem Franck und Hertz dies für Quecksilber gefunden hatten, erweitern J. C. Mc. Lennan und J. P. Henderson[1]) die Beziehung für Zink und Kadmium.

Die Bandenspektra sollen nach J. Stark von der Emission der Valenzelektronen herrühren. Interessant ist, daß man einzelne Banden gesondert anregen kann. Nach R. Seeliger[2]) werden z. B. die Stickstoffbanden zum Teil von raschen, zum anderen Teil von langsamen Kathodenstrahlen angeregt. Dies gibt uns eine Ahnung von der verschiedenen Natur und Stärke der Valenzen.

W. D. Bancroft und H. B. Weiser[3]) beschreiben ein blaues Leuchten, das erhalten wird, wenn die in Chlor brennende Wasserstoffflamme mit Kochsalz gespeist wird. Diese Flammenreaktion wird mit gewissen blauen Lumineszenzen in Beziehung gebracht, die beim Schmelzen, Lösen und Behandeln von Kochsalz mit Kathodenstrahlen zu beobachten sind.

Nach Kirchhoffs Gesetz sollte ein doppeltbrechender Kristall in Richtung der maximalen und minimalen Absorption, d. h. parallel und senkrecht zur optischen Achse, verschieden strahlen. In der Tat finden J. M. Jaeger und A. Simek[4]) an einem auf etwa 800° erhitzten Turmalinkristall das erwartete Verhalten.

b) Absorption. Auch bezüglich der Absorption kann hier nicht jede einzelne Messung gebucht werden. Hervorgehoben seien die ultravioletten Absorptionsspektren in den Dämpfen von Benzol, Toluol, Chlor-, Brombenzol, Anilin, Phenol und Anisol von Rud. Witte[5]). Die einzelnen Absorptionsbänder bestehen aus Gruppen von Linien. Die Bänder selbst lassen sich zu Serien zusammenfassen. — Die Verwertung von Absorptionskurven zur Konstitutionsbestimmung wird mehrfach geübt, so von H. Ley und H. Hegge[6]) über Komplexsalze des Kupfers, von D. S. Pratt und H. C. Brill[7]) über Phthalide, von K. Schäfer[8]) über Salze und Ester anorganischer Säuren.

---

1) Proc. Roy. Soc. London A. **91**, 485. — 2) Physik. Z. **16**, 55. — 3) Journ. of Phys. Chem. **19**, 310. — 4) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **22**, 762. — 5) Z. wiss. Photogr. **14**, 347; vgl. auch J. E. Purvis, Journ. Chem. Soc. London **107**, 496. — 6) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 70. — 7) The Philippine Journ. of Sc. **9**, A, 105. — 8) Z. Elektroch. **21**, 181.

Eine merkwürdige Gesetzmäßigkeit in der Verteilung der Absorptionsbanden, dahingehend, daß die mittleren Schwingungszahlen aller Banden eines Stoffs ganze Vielfache einer infraroten Grundschwingung sein sollen, bestätigen E. C. C. Baly und J. G. Tryhorn[1]) an einigen aromatischen Stoffen (Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Pyridin, Anilin). Das gleiche gilt auch für Wasser, Ammoniak, Benzol und aliphatische Kohlenwasserstoffe[2]). — Eine zweite Gesetzmäßigkeit in Absorptionsspektren besteht nach E. C. C. Baly[3]) darin, daß sich infrarote und ultraviolette Banden entsprechen. Sie lassen sich darstellen als symmetrisch gelegen zu der Schwingungszahl einer mittleren Linie, was an den Spektren des Benzols und Toluols nachgewiesen wird.

Da die infraroten Banden von den Schwingungen der Atome oder Radikale im Molekül herrühren, so kann man diese und nur diese zur Erkennung der chemischen Natur der absorbierenden Gruppen verwenden. Dem entspricht, daß, wie E. C. C. Baly[4]) für Phenol, Anilin, Trimethylamin und Myricylalkohol nachweist, das infrarote Spektrum sich additiv aus den konstituierenden Radikalen zusammensetzt. — Ganz anders steht es mit den Absorptionslinien im sichtbaren und ultravioletten Spektrum. Da diese von den Schwingungen der Valenzelektronen herrühren, so kann man nicht erwarten, daß das Spektrum die spektral auseinandergelegte Konstitution darstellt. In der Tat wird es, wie G. T. Morgan, H. W. Moss und J. W. Porter[5]) an den Nitrosaminen nachweisen, immer hoffnungsloser, hier Regeln für den Zusammenhang zwischen Konstitution und selektiver Absorption zu finden.

Eine Kardinalfrage der Spektroskopie ist die, ob nicht jede selektive Emission und Absorption des Lichtes als ein photochemischer Vorgang aufzufassen sei, z. B. ob nicht die Absorption des Acetessigesters ein Reaktionszyklus, etwa von der Form Enol-Keto-Enol, sei. In diesem Falle sollte man erwarten, daß die Absorption z. B. katalytisch beeinflußt werden könnte. Als etwas Derartiges glaubte E. C. C. Baly gerade beim Acetessigester die Vermehrung der Absorption durch Natronlauge ansehen zu sollen. Nun aber weist A. Hantzsch[6]) nach, daß es sich in diesem Falle nur um eine gewöhnliche Hydrolyse handelt. Auch andere, von E. C. C. Baly[7]) herangezogene und in seinem Sinne als „Isorrhopesis“ gedeutete, spektralanalytische Erscheinungen werden von A. Hantzsch kritisiert und materiell dahin berichtigt, daß es sich immer um das Auftreten neuer Stoffe handelt. Man muß also vorläufig dabei stehen bleiben, daß nicht Reaktionen, sondern Stoffe absorbieren.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 1121. — [2]) Phil. Mag. (6) **30**, 510. — [3]) Ibid. (6) **29**, 223. — [4]) Ibid. (6) **30**, 510. — [5]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 1296. — [6]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1327, 1407. — [7]) Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 393.

Nach Beers Gesetz soll die Absorption proportional der Konzentration sein, oder bei Gasen proportional dem Druck. Dagegen findet E. Warburg[1]) beim Sauerstoff für die Wellenlänge 0,209 ein stärkeres Anwachsen der Absorption.

Reflexion, Dispersion und optische Drehung.

Nach F. Gehrts[2]) ist die ultrarote Reflexion an Salzlösungen merklich gleich derjenigen der festen Salze.

Th. M. Lowry und Th. W. Dickson[3]) untersuchen die Rotationsdispersion des Weinsäureäthyl- und -methylesters. Man habe in der anomalen Rotationsdispersion ein Kennzeichen für dynamische Isomerie zu erblicken. — In homologen Reihen von Terpenen erweist sich nach A. Hagenbach[4]) die Rotationsdispersion auch homolog, d. h. die Wellenkurven unterscheiden sich jeweils um einen konstanten Faktor. — Über den Zusammenhang der anomalen Rotationsdispersion mit anderen optischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe vgl. G. Bruhat[5]).

Die Frage, ob die Drehung einer Substanz, die mehrere assymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, sich rein additiv aus einzelnen Summanden zusammensetzt (optische Superposition), glauben H. S. Patterson und D. C. Patterson[6]) verneinen zu sollen. — Bekanntlich geben Äpfelsäure und Weinsäure mit Uranylsalzen ganz außerordentlich hohe Drehungen des polarisierten Lichtes. Neue Messungen darüber siehe A. Mazzucchelli und G. Sabotini[7]).

Das Rayleighsche Gesetz über die diffuse Reflexion an kolloiden Teilchen findet W. Mecklenburg[8]) nur innerhalb gewisser Grenzen der Teilchengröße erfüllt. — Bei einer Untersuchung der Absorption im Tyndall-Kegel findet E. Wilke[9]), daß derselbe nur diejenigen Strahlen sehr stark absorbiert, die er auch aussendet.

Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Eine wichtige Frage bezüglich der Fluoreszenz ist die, ob eine „Fluoreszenzabsorption", die der sogenannten „photochemischen Extinktion" analog wäre, besteht; d. h. ob die Absorptionskonstante für Fluoreszente mit der Belichtungsstärke wächst. Die Frage ist in letzter Zeit mehrfach bejahend beantwortet worden, so auch jüngst wieder von S. Lépine[10]), der eine größere Anzahl Fluoreszente in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht hat. — Bei der Fluoreszenz der Dämpfe von Schwefel, Selen und Tellur, zu

[1]) Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1915, S. 230. — [2]) Ann. Phys. (4) **47**, 1059. — [3]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 1187, 1195. — [4]) Z. physik. Ch. **89**, 570. — [5]) Ann. Phys. (9) **3**, 232. — [6]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 142. — [7]) Gazz. chim. **45**, II, 225. — [8]) Kolloidzeitschr. **16**, 97. — [9]) Z. Elektroch. **21**, 117. — [10]) Ann. Phys. (9) **4**, 207.

deren Anregung weißes Licht genügt, findet D. Diestelmeier[1]) dieselbe Empfindlichkeit gegen Beimengungen, die Wood bei anderen fluoreszenten Dämpfen fand, und die auch bei fluoreszenten Lösungen angetroffen wird. Es ist klar, daß dieser Umstand sehr für die photochemische Natur der Fluoreszenz spricht. — Eine besondere Art der Fluoreszenz ist die „Resonanzstrahlung". Sie kommt unter anderem beim Natriumdampf vor in bezug auf die D-Linien. R. F. Strutt[2]) hat nun den Einfluß eines Magnetfeldes auf diese Erscheinung untersucht und gefunden, daß ein solcher wirklich vorhanden ist und im Sinne der Zeemannschen Zerlegung der D-Linien liegt. Offenbar sind also die Zentren der Resonanzstrahlung mit denen der thermischen Emission der D-Linien völlig identisch, ein Umstand, der uns der schließlichen Auffassung, daß auch die thermische Emission ein photochemischer Prozeß ist, näher bringen mag. — C. F. Meyer und R. W. Wood[3]) untersuchen die Fluoreszenzspektren, die durch die brechbarsten Strahlen (Ultra-Schuhmann-Strahlen) in Luft, Wasserdampf, Stickstoff und Joddampf hervorgerufen werden.

Erdalkaliphosphore können durch Kanalstrahlen zur Phosphoreszenz angeregt werden. Für diese Anregung findet E. Reichardt[4]) einen Schwellenwert der Energie der erregenden Kanalstrahlenteilchen.

Chemische Lichtwirkungen.

Bei der Prüfung der Frage, ob der Umsatz im Licht der Zahl der absorbierten Energiequanten oder allgemein der absorbierten Lichtenergie proportional ist, ist es von der größten Wichtigkeit, über die Energieverteilung der benutzten Lampen genau unterrichtet zu sein. In diesem Sinne ist die Messung der Energieverteilung in der Strahlung der Uviollampe von A. J. Allmand[5]) von besonderem Interesse.

Es kann jetzt wohl als feststehend betrachtet werden, daß der fehlende Temperaturkoeffizient der Lichtreaktionen ein allgemeines und wohl auch strenges Gesetz ist. Bestätigungen liegen wieder mehrere vor. M. Padoa, Zaggaroni und Tabellini[6]) sowie B. Foresti[7]) finden den Temperaturkoeffizienten umkehrbarer Lichtwirkungen bei organischen Verbindungen, wobei Färbungen auftreten, die im Dunkeln wieder rückgängig werden, sogenannte „phototropische" Umwandlungen, nahe gleich Eins. Desgleichen D. Berthelot[8]) bei der Zersetzung der Lävulose und des Ferrioxalates. Unabhängigkeit von

---

[1]) Z. wiss. Photogr. **15**, 18. — [2]) Proc. Roy. Soc. London A. **91**, 388. — [3]) Phil. Mag. (6) **30**, 449. — [4]) Ann. Phys. (4) **48**, 838. — [5]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 682. — [6]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **24**, I, 828; Gazz. chim. **45**, I, 10. — [7]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **23**, II, 270. — [8]) Compt. rend. **160**, 440, 519.

der Temperatur würde heißen, daß der Umsatz derjenigen Reaktionen, in die das Licht tätig eingreift, jeweils nur von der absorbierten Lichtmenge abhängt und ihr proportional ist, entsprechend der sogenannten nullten Ordnung der Reaktionskinetik. Es kommen aber auch höhere Ordnungen vor. Z. B. findet M. Trautz[1]) beim Sulfurylchlorid die Bildung sowohl im Dunkel als im Licht von der zweiten Ordnung.

Auch das kann als ausgemacht gelten, daß bei eigentlichen chemischen Lichtwirkungen weder Induktions- noch Deduktionsperioden vorkommen, d. h. ein durch Licht bewirkter chemischer Umsatz verhält sich nicht wie die Phosphoreszenz, sondern wie die Fluoreszenz. Findet man trotzdem ein Nachhinken, so hat man Grund, an vermittelte Wirkungen zu denken. So findet H. Stobbe[2]), daß mit Licht vorbehandeltes Styrol sich im Dunkel weiter polymerisiert. Aber dieselbe Wirkung übt auch eine Wärmebehandlung auf den übrigens autokatalytischen Reaktionsverlauf.

F. Weigert[3]) legt sich die Frage vor, wie eine photochemische Umsetzung beeinflußt wird, wenn man dem lichtempfindlichen Stoff noch Gelegenheit zu Nebenreaktionen gibt. Als Untersuchungsobjekt dient ihm die photochemische Ozonzersetzung in Gegenwart von Wasserstoff. Es stellt sich heraus, daß kleine Zusätze gleich sehr stark beschleunigend wirken, daß aber Vermehrung des Zusatzes schließlich zu einem Grenzwerte der Geschwindigkeit führt.

Bekanntlich hatte Bodenstein[4]) zur Erklärung der verwickelten Kinetik des Chlorknallgases im Licht angenommen, daß als intermediärer Katalyt freie Ladungen aufträten. Daher veranlaßte er H. S. Taylor[5]), die Einwirkung von α-Strahlen auf Chlorknallgas zu untersuchen, und es stellte sich auch heraus, daß sie diejenige des Lichtes weitgehend nachahmen; namentlich der noch immer rätselvolle, antikatalytische Einfluß des Sauerstoffs zeigt sich auch hier.

H. Nordenson[6]) meint, daß die zerstäubende Wirkung des Lichtes, die zwar nicht an der Bromsilber-Gelatineplatte beobachtet wurde, an Jodsilberschichten oder an glatten Silberoberflächen (Moserotypie) aber notorisch ist, primär durch chemische Vorgänge eingeleitet wird. Auch auf Goldsole wirkt das Licht nicht zerstäubend, vielmehr koagulierend ein[7]).

Von photochemischen Einzeluntersuchungen sind zu erwähnen diejenige von Benrath[8]) über die Lichtempfindlichkeit der Thalli- und

---

[1]) Z. Elektroch. **21**, 329. — [2]) Liebigs Ann. Ch. **409**, 1. — [3]) Z. physik. Ch. **90**, 189, 223. — [4]) Z. physik. Ch. **85**, 297. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 24. — [6]) Z. wiss. Photogr. **15**, 1; Bemerkung dazu: Lüppo-Cramer, ibid., S. 125. — [7]) Nordenson, Z. physik. Ch. **60**, 603. — [8]) Z. wiss. Photogr. **14**, 217.

Titanverbindungen und die bemerkenswerten photochemischen Oxydationen der aliphatischen Oxysäuren bei Gegenwart von Metallsalzen, wobei nach C. Neuberg[1]) Aldehyd neben Kohlensäure entsteht. — Was die interessanteste chemische Lichtwirkung betrifft, die Reduktion der Kohlensäure durch Chlorophyll, so stimmt man darin überein, daß das Chlorophyll zunächst Kohlensäure addiert und daß an dieser Verbindung das Licht seine Arbeit verrichtet. Nun betonen R. Willstätter und Stoll[2]), daß auf Grund blattphysiologischer Untersuchungen angenommen werden muß, daß zur endlichen Sauerstoffabspaltung zum Chlorophyll noch ein anderer, als Akzeptor oder Überträger wirkender Stoff hinzutreten muß. So erklärt sich, daß man mit Chlorophyll allein und in vitro keine Assimilationswirkung erzielt.

Photoelektrische Wirkungen. Über die lichtelektrische Leitfähigkeit des Selens arbeiten J. C. Brown und L. P. Sieg[3]) und L. Ancel[4]). Der letztere berichtet über die empfindlichste Form des Selens; die ersteren teilen mit, daß die Leitfähigkeit sich von der belichteten Stelle nach der Seite hin auszubreiten vermag. — Eine lichtelektrische Leitfähigkeit scheint keine seltene Erscheinung zu sein. Nach M. Volmer[5]) kann sie bei einer größeren Anzahl organischer und unorganischer, auch sonst als lichtempfindlich bekannter Stoffe nachgewiesen werden. Da ein Hallwachs-Effekt nicht zugleich auftritt, so denkt sich Verf. die Leitfähigkeit nicht durch frei schwebende, sondern durch gelockerte Elektronen bedingt.

Bekanntlich ist die lichtelektrische Empfindlichkeit beim Hallwachs-Effekt sehr stark abhängig von dem Reinheitsgrade der metallischen Oberfläche. F. Krüger und E. Taege[6]) finden, daß namentlich die Adsorption stark adsorbierbarer Substanzen wie die Atemgifte (CO, HCN, H_2S) die Empfindlichkeit sehr stark herabsetzen. — Edgar Meyer und W. Gerlach[7]) stellen weitere Versuche über den photoelektrischen Effekt an ultramikroskopischen Metallteilchen an. Der Druck des umgebenden Gases verzögert die Loslösung eines Elektrons aus einem Metallteilchen.

Beim Becquerel-Effekt ist es strittig, ob die im Licht auftretende E.M.K. von Elektronen herrührt, die aus dem lichtempfindlichen Stoff durch das Licht abgespalten werden, oder ob der Effekt eine Voltasche Potentialdifferenz ist, hervorgerufen durch chemische Veränderung des lichtempfindlichen Stoffes. Für Uransalzlösungen entscheidet G. Trümpler[8]) diese Frage im Sinne der zweiten Möglichkeit. Da aber die im

[1]) Biochem. Z. **67**, 59, 63. — [2]) Ber. D. Chem. Ges. **48**, 1540. — [3]) Phil. Mag. (6) **28**, 497. — [4]) Bull. Soc. Chim. de France (4) **17**, 10. — [5]) Z. Elektroch. **21**, 113. — [6]) Ibid., S. 562. — [7]) Ann. Phys. (4) **47**, 227; vgl. dieses Jahrb. XXIV, S. 72 (1914). — [8]) Z. physik. Ch. **90**, 385.

Licht primär entstehenden Stoffe von selbst wieder in die Dunkelform zurückfallen, so entspricht das zur Messung gelangende Lichtpotential einem stationären Zustande, der als solcher gegen anwesende dritte Stoffe, die in Reaktion gezogen werden können, äußerst empfindlich ist. Wegen der Mannigfaltigkeit der beobachteten Beeinflussungen des Lichtpotentials ist auf entsprechend vielfältige Reaktionsbahnen zu schließen. Insbesondere zeigt sich, daß die Fluoreszenz des Uranylions um so mehr ausgelöscht wird, je mehr die Natur des chemischen Systems es erlaubt, den Lichtinhalt durch chemische Umsetzung schnell zu verausgaben, woraus sich die photochemische Natur der Fluoreszenz selbst klar ergibt.

Autorenregister.

C.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

O.

P.

S.

T.

Z.

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

U.

V.

W.

